М. С. Цэдрык

КУРС АГУЛЬНАЙ ФІЗІКІ

ЦЕПЛЫНЯ І МАЛЕКУЛЯРНАЯ ФІЗІКА

М. С. Цэдрык

КУРС АГУЛЬНАЙ ФІЗІКІ

ЦЕПЛЫНЯ І МАЛЕКУЛЯРНАЯ ФІЗІКА

Дапушчана Міністэрствам адукацыі
Рэспублікі Беларусь
у якасці вучэбнага дапаможніка
для студэнтаў педагагічных ВНУ

МІНСК
„ВЫШЭЙШАЯ ШКОЛА"
1994

ББК 22.36я73
Ц30
УДК [536.1+539.1] (075.8)

Рэцэнзенты: кафедра агульнай фізікі БДУ; кандыдат фізіка-матэматычных навук, прафесар Я. Я. Сянько

Цэдрык М. С.

Ц30 Курс агульнай фізікі: Цеплыня і малекулярная фізіка: Вучэб. дапам. — Мн.: Выш. шк., 1994. — 232 с.: іл.
ISBN 5-339-00966-1.

У дапаможніку разглядаюцца прымяненне малекулярна-кінетычнай тэорыі да ідэальных газаў, першы і другі пачаткі тэрмадынамікі, з'явы пераносу ў газах, рэальныя газы і пара, вадкасці, цвёрдыя целы, раўнавага фаз і фазавыя пераходы, пытанні гідрадынамікі.

Для студэнтаў фізіка-матэматычных факультэтаў вышэйшых педагагічных устаноў, настаўнікаў сярэдняй школы.

Ц $\frac{5360100000 - 056}{М304(03) - 94}$ 27 – 94 ББК 22.36 я73

ISBN 5-339-00966-1

ПРАДМОВА

Вучэбны дапаможнік «Цеплыня і малекулярная фізіка» з'яўляецца другой кнігай комплекса дапаможнікаў па курсе агульнай фізікі. Механіка — толькі першая ступень вывучэння навакольнага свету. Але на многія пытанні яна не можа даць адказу. Так, у механіцы не тлумачыцца паходжанне сіл трэння і супраціўлення, награванне цел пры слізганні і інш. Узброіўшыся агульнымі законамі механікі, мы пераходзім да разгляду больш складаных немеханічных з'яў і працэсаў. Любое рэчыва складаецца з найдрабнейшых часцінак — атамаў, малекул (сукупнасць атамаў) і іонаў. Часцінкі рэчыва маюць вельмі складаную структуру, якая будзе вывучацца ў курсе квантавай фізікі. Мы будзем лічыць, што ўласцівасці часцінак і іх узаемадзеянні паміж сабою вядомыя. Нас будзе цікавіць выкрыццё агульных уласцівасцей асяроддзя. У сувязі з гэтым у дапаможніку разглядаюцца важнейшыя фізічныя працэсы і велічыні, што вызначаюць іх ажыццяўленне, статыстычныя і тэрмадынамічныя заканамернасці, даецца тэарэтычнае абгрунтаванне з'яў і іх практычнага выкарыстання. Выкладанне матэрыялу абапіраецца на невялікую колькасць фундаментальных законаў, якія абагульняюць велізарнае мноства доследных фактаў.

У сучасных умовах пастаяннага паскарэння тэмпаў развіцця навукі і тэхнікі выкладчыку ўсё часцей даводзіцца сутыкацца з якасна новымі фізічнымі з'явамі. Таму мы перакананыя ў тым, што для будучага выкладчыка фізікі вельмі важна засваенне найшырэйшага кола фізічных законаў і паняццяў.

Імкненне падкрэсліць адзінства і ўнутраную логіку дадзенай кнігі зрабіла ўплыў на адбор матэрыялу, а таксама на парадак і методыку яго выкладання. У шэрагу выпадкаў апушчаны гістарычныя агляды, апісанні некаторых фізічных прылад, а таксама не разглядаюцца пытанні метадалагічнага характару.

Вучэбны дапаможнік змяшчае матэрыял, які ў асноўным адпавядае праграме для студэнтаў фізіка-матэматычных факультэтаў вышэйшых педагагічных устаноў.

Аўтар выказвае шчырую падзяку загадчыку кафедры агульнай фізікі Беларускага дзяржаўнага універсітэта, доктару фізіка-матэматычных

навук, прафесару В. Ул. Грузінскаму і супрацоўнікам гэтай кафедры, а таксама прафесару кафедры фізікі Магілёўскага педінстытута Я. Я. Сянько, якія з вялікай увагай і дэталёва адрэцэнзавалі рукапіс, зрабілі шэраг каштоўных заўваг. Аўтар удзячны і калектыву кафедры агульнай фізікі Беларускага дзяржаўнага педагагічнага універсітэта і асабліва дацэнту Ул. М. Котлу за слушныя парады, а таксама дацэнту кафедры беларускага мовазнаўства П. А. Міхайлаву за дапамогу ў выпрацоўцы тэрміналогіі і прагляд кнігі.

Заўвагі і прапановы просім дасылаць на адрас: 220048, Мінск, праспект Машэрава, 11, выдавецтва «Вышэйшая школа».

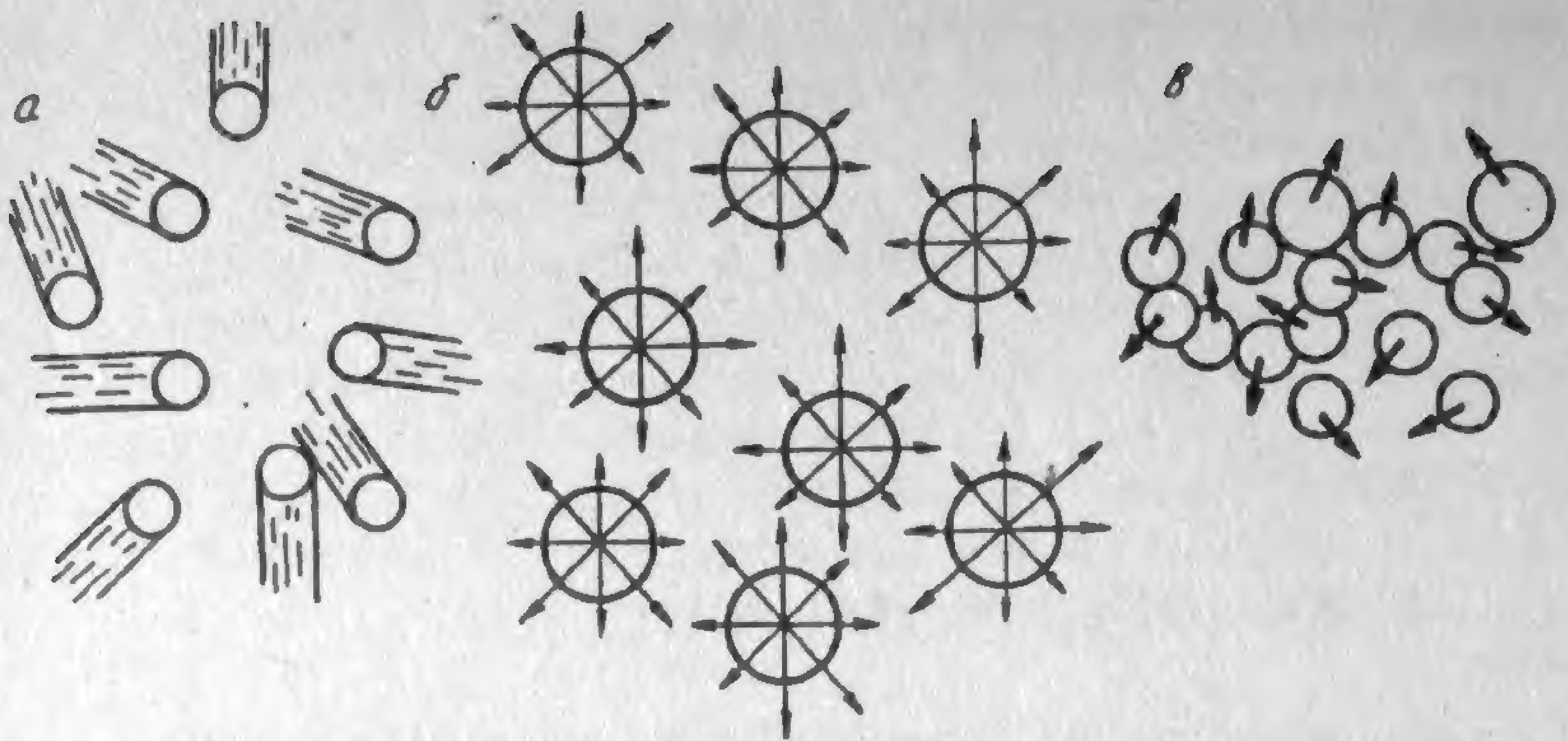
Аўтар

1. АСНОЎНЫЯ ПАНЯЦЦІ

Сістэму, якая ўяўляе сабой некаторае цела ці некаторую групу цел, напрыклад газ у пасудзіне, можна апісаць з мікраскапічнага або макраскапічнага пункту гледжання. Пры дапамозе мікраскапічнага апісання разглядаецца рух усіх малекул, атамаў, якія ўтвараюць сістэму. Макраскапічнае ж апісанне даецца праз такія параметры, як ціск p, аб'ём V і тэмпература T. Далей мы абмяркуем паняцці статычнага і тэрмадынамічнага метадаў даследавання, а таксама малекулярна-кінетычную тэорыю. Будзем карыстацца мадэллю матэрыяльнага цела, якое складаецца з сукупнасці малекул і атамаў, уласцівасці, законы руху і ўзаемадзеянні якіх вядомыя.

1.1. Прадмет малекулярнай фізікі. Цеплыня

Малекулярная фізіка — гэта раздзел курса агульнай фізікі, у якім вывучаюцца будова і ўласцівасці рэчыва, а таксама працэсы, што ў ім адбываюцца, зыходзячы з малекулярна-кінетычных уяўленняў. Згодна з гэтымі ўяўленнямі, будзем даследаваць любое рэчыва. Яно можа знаходзіцца ў чатырох станах. *Газ* — гэта сістэма малекул, якія пры адсутнасці вонкавых уздзеянняў рухаюцца хаатычна. Малюнак гэтага руху будзе такі: большую частку часу кожная малекула рухаецца без узаемадзеяння, потым мяняе напрамак свайго руху ў выніку сутыкнення з другой малекулай (рыс. 1.1, *а*). Рэчыва ў газападобным стане не захоўвае ні форму, ні аб'ём. *Цвёрдае цела* — гэта сукупнасць малекул ці атамаў, якія размешчаны ў пэўных пунктах, адносна якіх яны хістаюцца (рыс. 1.1,*б*). Рэчыва ў цвёрдым стане захоўвае як форму, так і аб'ём. *Плазма* ўяўляе сабой газ, які складаецца з зараджаных часцінак (электроны, іоны, ядры і г. д.). У такім газе існуюць унутраныя электрычныя і магнітныя палі, узнікаюць макраскапічныя токі зараджаных часцінак. Гэтыя токі існуюць у выглядзе макраскапічных струменяў. Тэорыя плазмы заснавана на магнітнай гідрадынаміцы. *Вадкасць* — самы складаны аб'ект для вывучэння з пункту гледжання малекулярнай фізікі. Гэта абумоўлена тым, што



Рыс. 1.1.

малекулы ў вадкасці размешчаны блізка адна да адной, нібы датыкаюцца. Але ж на працягу некаторага часу яны знаходзяцца ў стане цеплавых хістанняў адносна выпадковых часовых становішчаў і марудна змяняюць свае адносныя становішчы (рыс. 1.1, *в*). Рэчыва ў вадкім стане імкнецца захоўваць аб'ём, але не захоўвае форму. Такім чынам, кожны стан рэчыва характарызуецца пэўнай унутранай структурай і пэўнымі ўласцівасцямі. Будзем вывучаць рэчыва ў газападобным, вадкім і цвёрдым станах.

Малекулярная фізіка цесна звязана з тэорыяй будовы рэчыва, статыстычнай фізікай і тэрмадынамікай. Яна з'яўляецца галіной фізікі, сумежнай з фізічнай хіміяй і асабліва з фізіка-хіміяй дысперсных сістэм і калоіднай хіміяй. Малекулярная фізіка з'яўляецца навуковай асновай сучаснага матэрыялазнаўства. Яна вызначае шляхі стварэння матэрыялаў з зададзенымі фізічнымі ўласцівасцямі: металічных сплаваў, металакерамікі, керамікі, будаўнічых матэрыялаў (бетон, шкло, пластыка, гума, паўправадніковыя матэрыялы) і інш.

Важнае месца ў малекулярнай фізіцы займае даследаванне залежнасці механічных уласцівасцей ад саставу і будовы цел, дысперснасці, тэмпературы і ўздзеянняў навакольнага асяроддзя. Адсюль паходзіць новая галіна ведаў — фізіка-хімічная механіка. Малекулярная фізіка мае вялікае значэнне для развіцця іншых навук, такіх як фізіка-хімічная і малекулярная біялогія і інш.

Уласцівасці цел, якія разглядаюцца без уліку іх малекулярнай і атамнай структуры, называюцца макраскапічнымі ўласцівасцямі. Малекулярная фізіка тлумачыць макраскапічныя ўласцівасці газаў, вадкасцей і цвёрдых цел на аснове даследавання мікраскапічных працэсаў, якія ў іх адбываюцца.

Розныя фізічныя ўласцівасці вывучае тэрмадынаміка. Аднак у адрозненне ад малекулярна-кінетычнай тэорыі ў тэрмадынаміцы разглядаюцца макраскапічныя ўласцівасці цел і з'яў прыроды, пры гэтым

не закранаецца іх унутраная будова. Не ўводзячы ў разгляд малекулы і атамы, тэрмадынаміка дазваляе зрабіць шэраг высноў адносна іх паходжання. Такім чынам, тэрмадынаміка і малекулярная фізіка развіваюцца паралельна, метады іх істотна адрозніваюцца. Высновы тэрмадынамікі шырока выкарыстоўваюцца ў фізіцы і хіміі, асабліва пры даследаванні энергетычных ператварэнняў. Вядома, што ў газах, вадкасцях і цвёрдых целах іншыя віды энергіі могуць цалкам ператварацца ва ўнутраную, а поўнае ператварэнне ўнутранай энергіі ў іншыя віды немагчыма. Гэта дазваляе зрабіць выснову, што малекулярная фізіка і тэрмадынаміка ўзаемна дапаўняюць адна адну.

Аб'ект даследавання ў тэрмадынаміцы, які складаецца з цел, што ўзаемадзейнічаюць з асяроддзем у выніку абмену энергіямі праз работу і шляхам цеплаперадачы, называюць тэрмадынамічнай сістэмай. Напрыклад, тэрмадынамічнай сістэмай з'яўляецца газ у пасудзіне, вада і пара над ёю ў закрытай пасудзіне і інш. Усе целы, якія акружаюць сістэму, але не ўваходзяць у яе склад, лічаць асяроддзем.

1.2. Статыстычны і тэрмадынамічны метады даследавання

У тэорыі цеплыні і малекулярнай фізікі пры апісанні з'яў выкарыстоўваюць два асноўныя метады, якія прынцыпова адрозніваюцца паміж сабой: статыстычны і тэрмадынамічны.

Статыстычны метад заснаваны на ўяўленні, што ўсе рэчывы складаюцца з велізарнай колькасці малекул, якія знаходзяцца ў хаатычным руху. Напрыклад, у 1 $см^3$ газу пры нармальных умовах змяшчаецца $2,69 \cdot 10^{19}$ малекул. Кожная малекула пры нармальных умовах зведвае за секунду каля мільярда сутыкненняў з іншымі малекуламі, у выніку чаго малекулы газу могуць рухацца з самымі рознымі хуткасцямі, ад вельмі малых да вельмі вялікіх, але меншых за хуткасць святла. Шлях малекул вызначаецца вельмі складанай ламанай лініяй.

Статыстычным метадам вывучаюць статыстычныя размеркаванні, што задаюць імавернасць малекулы сістэмы мець той ці іншы набор значэнняў параметраў, якія вызначаюць яе стан. Ён выкарыстоўваецца ва ўсіх галінах фізікі: пры вывучэнні газаў, вадкасцей і цвёрдых цел, атамнага ядра, распаўсюджвання святла ў касмічнай прасторы, радыёхваль, тэорыі зорак і г. д.

Статыстычны метад абапіраецца на канкрэтную мадэль унутранай будовы рэчыва і ставіць сваёй мэтай знаходжанне ўласцівасцей складаных сістэм, зыходзячы з гэтай мадэлі.

Для вывучэння фізічных з'яў выкарыстоўваецца таксама *тэрмадынамічны метад.* Ён заключаецца ў тым, што сістэму многіх часцінак

(малекул і атамаў) можна разглядаць, не цікавячыся іх унутранай будовай. Напрыклад, пры такім падыходзе ідэальны газ характарызуецца ціскам, аб'ёмам і тэмпературай. Эксперыментальна неабходна ўстанавіць сувязі паміж гэтымі велічынямі, а тэорыя павінна будавацца на некаторых агульных палажэннях (напрыклад, закона захавання энергіі) і з іх дапамогай тлумачыць гэтыя сувязі. Такая тэорыя будзе фенаменалагічнай. Нягледзячы на агульнасць і універсальнасць, тэрмадынамічны метад мае недахоп. Усе атрыманыя велічыні вызначаюцца з эмпірычных даных, іх нельга атрымаць тэарэтычна ў рамках тэрмадынамікі. Аднак паміж статыстычным і тэрмадынамічным метадамі існуе цесная сувязь. Вылучаная ў выніку развіцця малекулярна-кінетычнай тэорыі ў самастойную навуку статыстычная фізіка дазваляе абгрунтаваць палажэнні тэрмадынамікі. Прымяненне метадаў статыстычнай фізікі не абмяжоўваецца ўласна малекулярная фізікай. Яны выкарыстоўваюцца ў самых розных галінах фізікі.

1.3. Асноўныя ўяўленні малекулярна-кінетычнай тэорыі рэчыва

Гісторыя развіцця малекулярна-кінетычнай тэорыі. Звяртаючыся да гісторыі развіцця малекулярна-кінетычных уяўленняў, трэба перш за ўсё адзначыць, што звыклыя нам атамістычныя ідэі не заўсёды існавалі ў навуцы аб прыродзе. Гэта тлумачыцца адсутнасцю ў той час прамых доследных доказаў існавання малекул, атамаў або іонаў. Тэорыя атамістычнай будовы рэчыва налічвае шмат вякоў барацьбы за сваё існаванне. Уяўленні аб атамістычнай будове рэчыва былі выказаны яшчэ старажытнымі грэкамі. Яны лічылі, што асновай усіх рэчаў з'яўляецца матэрыя, разумеючы пад ёю рэчыва. Грэчаскі філосаф Фалес (624—547 да н. э.) уяўляў матэрыю як бясконцае праяўленне галоўнага рэчыва — вады. Анаксімен (588—528 да н. э.) у якасці адзінага матэрыяльнага першапачатку выбраў паветра. Э. Геракліт (544—483 да н. э.) сцвярджаў, што свет адзіны і ён не створаны нікім з багоў і нікім з людзей. Ён быў, ёсць і будзе вечна жывым агнём, які заканамерна запальваецца і заканамерна тухне. Паводле Геракліта, агонь з'яўляецца першакрыніцай, рухавіком усяго. Грэчаскія філосафы Леўкіп (500—440 до н. э.), Дэмакрыт (460—370 да н. э.) і Эпікур (342—270 да н. э.) былі ўпэўнены ў існаванні мяжы падзельнасці матэрыі. Вучэнне атамістаў выкладзена ў філасофскай паэме рымскага філосафа Ціта Лукрэцыя Кара (94—51 да н. э.) пад назвай «Аб прыродзе рэчаў», якая дайшла да нашых дзён. Грэчаскія філосафы лічылі атамы непадзельнымі ў геаметрычным і механічным сэнсах. Слова «атам» — грэчаскага паходжання і азначае «непадзельны». Узаемадзеянне паміж атамамі філосафы-атамісты зводзілі толькі да механічнага. Здаровым парасткам фізічнай тэорыі быў нанесены ўдар

з боку Арыстоцеля (384—322 да н. э.). Ён без усялякай доследнай праверкі адмаўляў не толькі існаванне атамаў, але і вярчэнне Зямлі вакол Сонца, рух цел па інерцыі і многія іншыя факты, якія з'яўляюцца непахіснай базай сучаснай навукі аб прыродзе. Як вядома, аўтарытэт Арыстоцеля быў умацаваны ў сярэдневяковаї царквой і інквізіцыяй. Зварот да доследу, да практыкі лічыўся смяротным грахом. Англійскі вучоны XIII ст. Роджэр Бэкан (1214—1294) быў асуджаны на турэмнае зняволенне за спробу звярнуцца да доследу. Італьянскі вучоны XVI ст. Джардана Бруна (1550—1600) быў спалены на агні. Польскі астраном М. Капернік (1478—1543) і італьянскі фізік Г. Галілей (1564—1642) паўсталі супраць дагматычнай сістэмы сярэдневякоўя. Гэтыя вучоныя працяглы час пакутавалі ад царквы; іх кнігі спальваліся і забараняліся. У гэты час у філасофіі і фізіцы панавала тэорыя суцэльнасці, згодна з якой увесь аб'ём цела запоўнены рэчывам. Толькі ў канцы XVII ст. англійскім хімікам і фізікам Р. Бойлем (1627—1691) было сфармулявана першае навуковае азначэнне хімічнага элемента.

У XVIII—XIX ст. вучоныя лічылі, што паміж малекуламі, атамамі або іонамі ў рэчыве існуюць сілы хімічнай «роднасці». Малекулярна-кінетычную тэорыю газаў смела развівалі М. В. Ламаносаў (1711—1765) і Д. Бернулі. М. В. Ламаносаў сфармуляваў малекулярную гіпотэзу, асноўныя рысы якой вельмі блізкія да сучасных поглядаў. Паводле М. В. Ламаносава, часцінкі цел, якія знаходзяцца ў цвёрдым, вадкім ці газападобным стане, не з'яўляюцца суцэльнымі, а складаюцца з вельмі вялікай колькасці малых часцінак, нябачных у самы лепшы мікраскоп. Гэтыя часцінкі называюцца малекуламі.

З сярэдзіны XIX ст. у работах англійскага фізіка Дж. К. Максвела (1831—1879), аўстрыйскага фізіка Л. Больцмана (1844—1906) і амерыканскага фізіка Дж. У. Гібса (1839—1903) развіваецца малекулярна-кінетычная тэорыя газаў. Вучэнне аб малекулярных сілах атрымала развіццё ў тэорыях нямецкага фізіка М. Борна, галандскага фізіка П. Дэбая і інш. Уяўленні аб пераходзе рэчыва з аднаго агрэгатнага стану ў другі былі разгледжаны галандскім фізікам І. Д. Ван-дэр-Ваальсам (1837—1923) і англійскім фізікам В. Томсанам (лордам Кельвінам). Яны былі выкарыстаны амерыканскім фізікам Дж. У. Гібсам (1839—1903) і нямецкім фізікам М. Фольмерам у сваіх навуковых працах.

Вялікае значэнне для навукі ў цэлым і для атамістычнай тэорыі ў прыватнасці мела адкрыццё рускім вучоным Дз. І. Мендзялеевым (1834—1907) у 1869 г. перыядычнага закону. Ён даказаў залежнасць уласцівасцей простых цел і злучэнняў элементаў ад атамных мас элементаў. Дз. І. Мендзялееў прыйшоў да высновы, што колькасць элементаў абмежаваная. Ён прадказаў таксама існаванне цэлага шэрагу элементаў і іх уласцівасцей. Такім чынам, у XIX ст. малекулярныя ўяўленні замацаваліся ў навуцы канчаткова. Факт рэальнага існавання атамаў быў пакладзены ў малекулярна-кінетычную тэорыю газаў Дж. К. Максвелам, Л. Больцманам і інш.

Вядома, што дыяметры малекул — велічыні, прыблізна роўныя $3 \cdot 10^{-10}$ м. У атамнай фізіцы даводзіцца мець справу са значна меншымі часцінкамі. Для таго, каб уявіць сабе гэтыя памеры, разгледзім наступныя іх прыклады. Дапусцім, ёсць пасудзіна аб'ёмам 1 $см^3$, у якой няма малекул паветра. Праб'ём у ёй настолькі малую адтуліну, што праз яе з пастаяннай хуткасцю можа праходзіць 100 млн малекул паветра за кожную секунду. Падлікі паказваюць, што час, за які гэта пасудзіна напоўніцца паветрам да нармальнай шчыльнасці, роўны прыблізна 9000 гадоў. Вось як многа малекул у 1 $см^3$ звычайнага атмасфернага паветра, а сярэдняя хуткасць малекул пакаёвага паветра прыкладна роўная 500 м/с. З павышэннем тэмпературы іх хуткасць узрастае. Калі малекулы рухаюцца беспарадкава, яны сутыкаюцца паміж сабой. Так, напрыклад, кожная малекула за 1 с сутыкаецца з іншымі малекуламі ~ 7,5 млрд разоў. Пад уплывам удараў малекулы мяняюць напрамак руху. Разлікі дазваляюць вызначыць шлях, які прабягае малекула паміж двума паслядоўнымі сутыкненнямі. Ён прыкладна роўны $6 \cdot 10^{-8}$ м.

Шчыльнасць вадкасцей і цвёрдых цел намнога большая за шчыльнасць газаў. Таму і колькасць малекул у 1 $см^3$ такіх рэчываў значна большая.

Такім чынам, малекулярна-кінетычная тэорыя складаная не толькі таму, што малекулы і атамы вельмі малыя, але і таму, што іх вельмі многа. Паводле гэтай тэорыі ўсе малекулы і атамы рэчыва знаходзяцца ў бесперапынным руху, і гэты рух яшчэ больш ускладняе схему будовы цел.

Са сказанага вынікае, што вывучэнне малекул і атамаў з'яўляецца вельмі складанай задачай. Нават у наш час малекулярна-кінетычная тэорыя цел, у тым ліку і газаў, не з'яўляецца цалкам закончанай фізічнай тэорыяй.

Сучасны стан малекулярна-кінетычнай тэорыі. Гэта теорыя вывучае ўласцівасці цел (ціск, тэмпература і да т. п.). Пры гэтым выкарыстоўваецца статыстычны метад, г. зн. разглядаецца не рух асобных часцінак, а толькі некаторыя сярэднія велічыні, якія характарызуюць рух вялікай сукупнасці малекул.

У аснове малекулярна-кінетычнай тэорыі будовы рэчыва — чатыры палажэнні, кожнае з якіх пацвярджаецца мноствам эксперыментаў: 1) усе рэчывы складаюцца з малекул (атамаў); 2) паміж малекуламі (атамамі) існуе міжмалекулярная (міжатамная) прастора; 3) малекулы (атамы) рэчыва знаходзяцца ў стане бесперапыннага руху, які называецца цеплавым і ў газах носіць хаатычны, неўпарадкаваны характар; 4) паміж малекуламі дзейнічаюць узаемныя сілы, якія залежаць ад роду малекул і адлегласці паміж імі.

Малекула і яе памеры. Важнейшым эксперыментальным пацвярджэннем справядлівасці малекулярна-кінетычнай тэорыі з'яўляецца тое,

што рэчыва складасцца з малекул (атамаў), а яны ў сваю чаргу — з элементарных часцінак — пратонаў, нейтронаў і электронаў. Трэба мець на ўвазе, што малекула ўяўляе сабой найменшую (устойлівую) часцінку рэчыва, якая захоўвае ўсе яго хімічныя ўласцівасці, а атам — найменшая часцінка элемента, якая валодае яго ўласцівасцямі. Для аднаатамных малекул (напрыклад, інертных газаў) паняцці малекулы і атама супадаюць. Што ж датычыць пратонаў і нейтронаў, будзем лічыць, што яны не аказваюць практычна ніякага ўздзеяння на ядры.

Будова вадкасцей і цвёрдых цел у параўнанні з газамі з'яўляецца больш складанай. Электроны ў кожным атаме размешчаны па абалонках. У кожнай абалонцы строга фіксаваная межава магчымая колькасць электронаў. Такая абалонка называецца замкнутай. Яна вызначаецца высокай трываласцю. Абалонка не разбураецца і амаль не дэфармуецца пры злучэнні атамаў у малекулы. Электроны ў незапоўненых абалонках звязаны з атамам менш трывала.

Адлегласць паміж часцінкамі (малекуламі ці атамамі) залежыць ад стану, у якім знаходзіцца рэчыва. У цвёрдым і вадкім станах сярэднія адлегласці паміж часцінкамі блізкія да памераў саміх часцінак: (1—2) $\cdot$ 10^{-10} м = (0,1—0,2) пм. У газах пры нармальным ціску сярэдняя адлегласць паміж малекуламі ці атамамі прыкладна ў 10 разоў большая (для паветра ў 9 разоў) за дыяметр малекул. Пры паніжэнні ціску газу сярэдняя адлегласць паміж малекуламі павялічваецца.

Колькасць і маса малекул. Колькасць рэчыва. Колькасць структурных элементаў, якія змяшчаюцца ў дадзенай сістэме, вызначаюць колькасцю рэчыва. Такімі элементамі могуць быць малекулы, атамы, а таксама іоны, электроны і іншыя часцінкі. Але колькасць малекул у любым макраскапічным целе такая вялікая, што ў разліках выкарыстоўваюць не абсалютную колькасць малекул, а адносную. Адзінкай колькасці рэчыва ν у СІ з'яўляецца моль: 1 моль — гэта колькасць рэчыва, у якім змяшчаецца столькі ж структурных элементаў, колькі атамаў змяшчаецца ў вугляродзе $^{12}_{6}C$ масай 0,012 кг.

У нармальным стане ($T_н$ = 273,15 K = 0 °C і $p_н$ = 101,325 кПа) у 1 $м^3$ любога газу змяшчаецца аднолькавая колькасць малекул. Яна называецца пастаяннай Лашмідта:

$$N_Л = 2,69 \cdot 10^{25} \ м^{-3} .$$

У адным молі любога рэчыва змяшчаецца адна і тая ж колькасць малекул (атамаў). Гэта колькасць называецца пастаяннай Авагадра:

$$N_А = 6,02 \cdot 10^{23} \ моль^{-1} \qquad (1.1)$$

і вызначаецца па формуле $N_A = M/m_0$. Так, ведаючы малярную масу (M = 0,012 кг/моль) і масу атама вугляроду ($m_0 = 1{,}995 \cdot 10^{-26}$ кг), можна знайсці пастаянную Авагадра.

1 моль любога газу пры нармальных умовах займае аб'ём

$$V_{mн} = 22{,}41 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \text{/моль.}$$

Малярная газавая пастаянная (ці універсальная газавая пастаянная) R = 8,31 Дж (моль · К). Стасунак R/N_A уяўляе сабой універсальную фізічную пастаянную і называецца пастаяннай Больцмана:

$$k = R/N_A = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \quad \text{Дж/К.}$$

Калі M — малярная маса, m — маса газу, V_m — малярны аб'ём, то

$$M = m/\nu; \tag{1.2}$$

$$V_m = V/\nu. \tag{1.3}$$

Падзелім пачленна формулу (1.2) на (1.3) і атрымаем раўнанне для ўдзельнага аб'ёму газу:

$$\upsilon = \frac{V_m}{M} = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho},$$

дзе ρ — шчыльнасць газу.

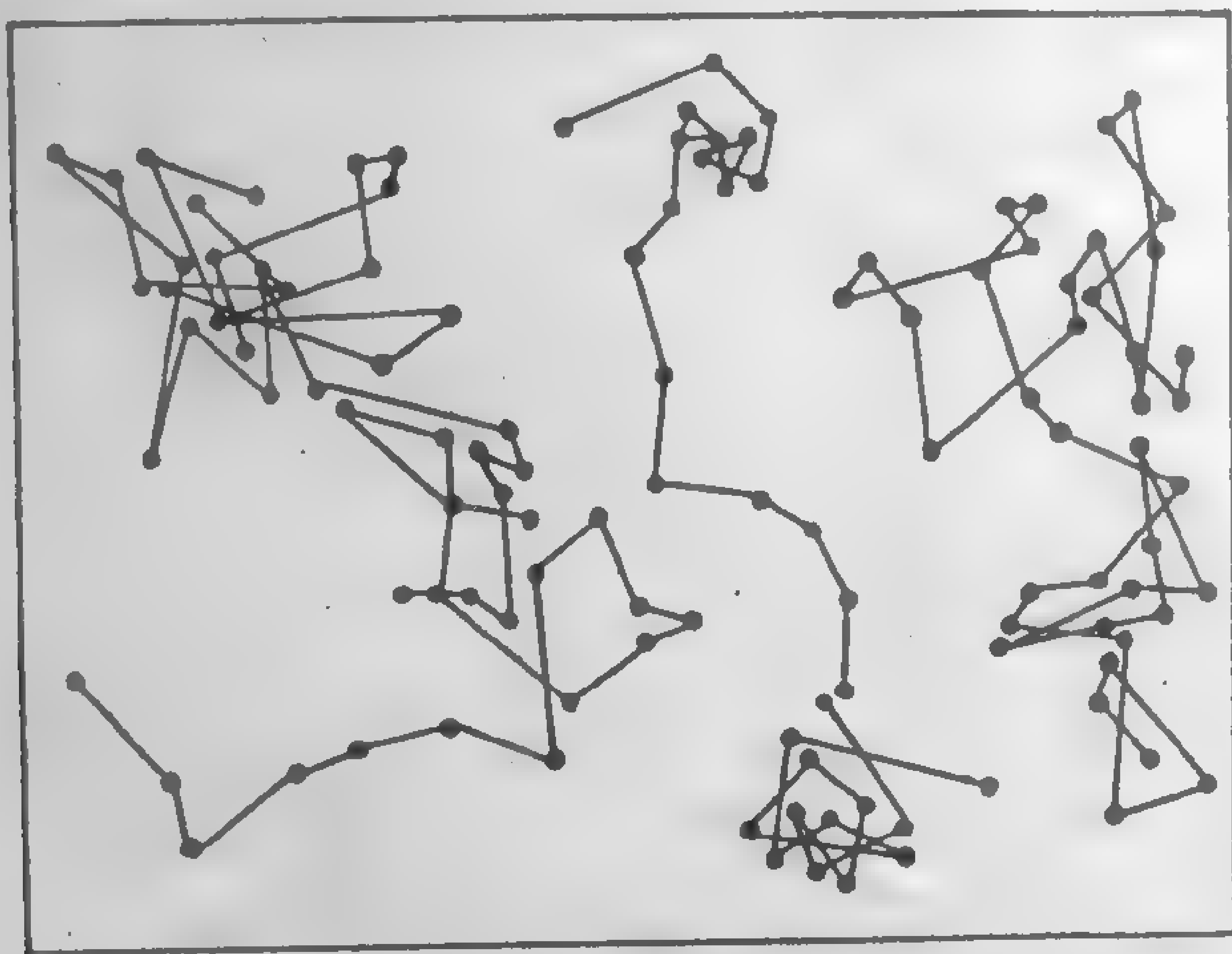
Маса асобнай малекулы m_0 любога рэчыва вызначаецца са стасунку m/N, дзе m — маса рэчыва, N — колькасць малекул. Паколькі $m = \nu M$, і $N = \nu N_A$, то

$$m_0 = \frac{M}{6{,}02 \cdot 10^{23}} \text{ кг.}$$

Броўнаўскі рух. Важнейшым эксперыментальным пацвярджэннем справядлівасці малекулярна-кінетычнай тэорыі рэчыва служыць броўнаўскі рух. Гэту з'яву адкрыў у 1827 г. шатландскі батанік Р. Броўн. Ён назіраў у мікраскоп за часцінкамі пылку раслін, якія былі ўраўнаважаны ў вадкасці. Р. Броўн заўважыў, што гэтыя часцінкі хаатычна рухаюцца і апісваюць звілістыя траекторыі, хоць вада, што іх акружала, зусім нерухомая. Гэтыя часцінкі то хістаюцца, то верцяцца, то перамяшчаюцца з месца на месца накшталт пылінак у сонечным прамяні незалежна адна ад другой. Гэты рух не аслабляецца з часам і захоўваецца вельмі доўга. Ён не залежыць ад канвектыўных з'яў, патокаў у вадкасці, якія ўзнікаюць у выніку нераўнамернага награвання і іншых прычын, і назіраецца ў любой вадкасці, у любым газе, дзе ёсць пабочныя часцінкі. Інтэнсіўнасць броўнаўскага руху

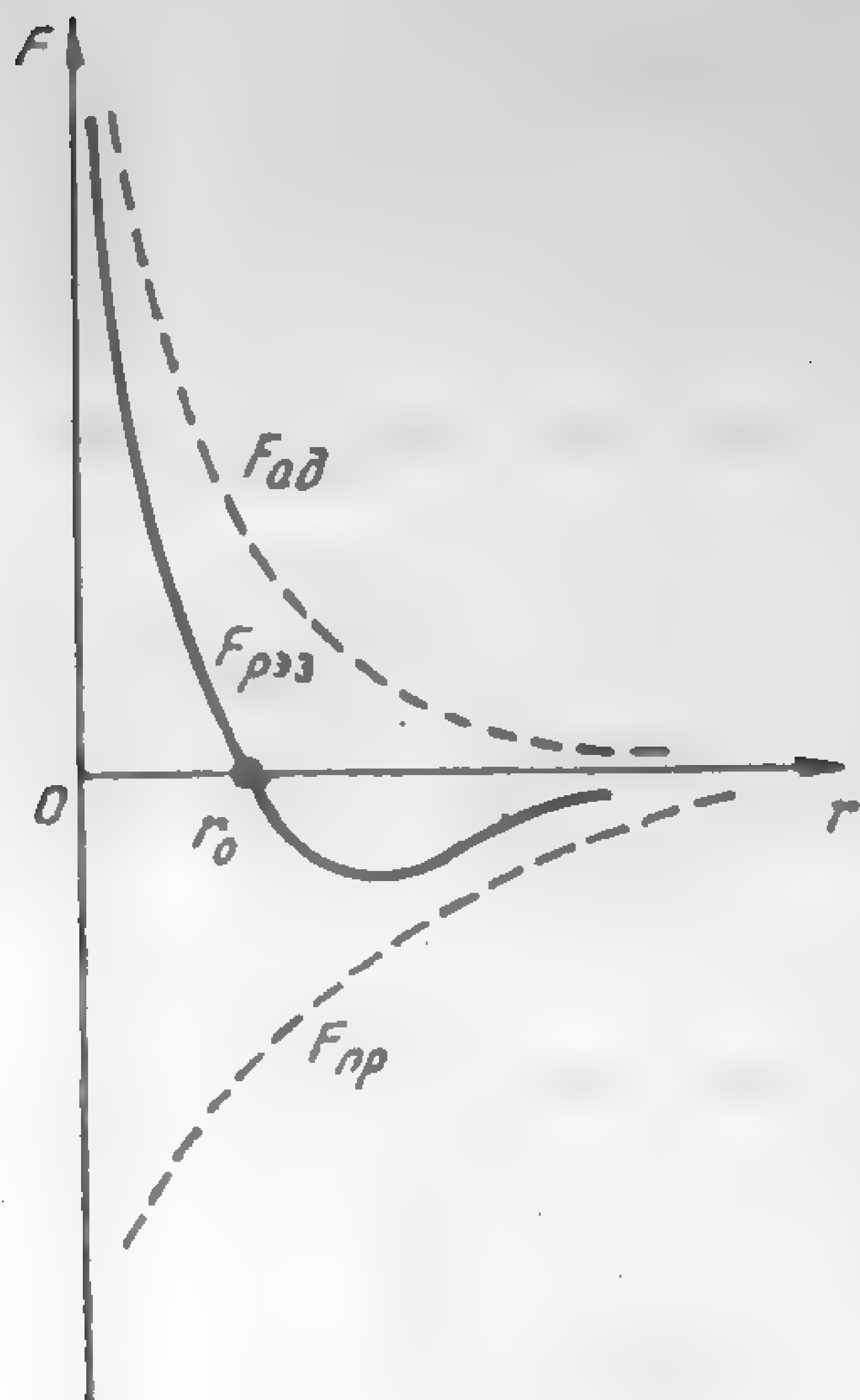
нарастае з павелічэннем тэмпературы асяроддзя, са змяншэннем яго вязкасці і памераў часцінак. Пры гэтым хімічныя ўласцівасці асяроддзя не ўплываюць на гэту з'яву. У свеце панаваўшых у першай палове XIX ст. фізічных поглядаў броўнаўскі рух не быў вытлумачаны. Толькі А. Эйнштэйн (1879—1955) у 1905 г. і незалежна ад яго польскі фізік М. Смалухоўскі (1872—1917) у 1906 г. далі навуковае тлумачэнне гэтай з'явы.

Сутнасць броўнаўскага руху заключаецца ў тым, што малекулы вадкасці ці газу, якія хаатычна рухаюцца, сутыкаюцца з узважанымі цвёрдымі часцінкамі і пры гэтым не ўраўнаважваюцца. Часцінкі рухаюцца ў напрамку раўнадзейнай усіх сіл. На рыс. 1.2 паказаны броўнаўскі рух часцінак.



Рыс. 1.2.

Узаемадзеянне малекул. Як вядома, рэчыва можа знаходзіцца ў цвёрдым, вадкім ці газападобным стане. Даследуем на мікраскапічным узроўні, чым гэтыя станы адрозніваюцца. Перш за ўсё разгледзім сілы, якія ўзаемадзейнічаюць паміж малекуламі (атамамі). Гэта сілы прыцягнення і сілы адштурхоўвання. Характар і велічыня сілы ўзаемадзеяння малекул залежаць ад адлегласці паміж імі. На рыс. 1.3 паказана змяненне сіл узаемадзеяння F дзвюх ізаляваных малекул (атамаў) у залежнасці ад адлегласці r паміж імі. На вертыкальнай восі адкладзены значэнні сіл узаемадзеяння F, а на гарызантальнай — адлегласць паміж малекуламі (атамамі) r. Такі характар залежнасці F ад r можна растлумачыць, калі дапусціць, што паміж малекуламі (атамамі) адначасова існуюць сілы адштурхоўвання $F_{ад}$, якія хутка



Рыс. 1.3.

памяншаюцца з адлегласцю, і сілы прыцягнення $F_{пр}$, якія таксама аслабляюцца з павелічэннем адлегласці, але больш павольна. На адлегласці $r = r_0$ гэтыя сілы роўныя, г. зн. рэзультатыўная роўная нулю ($F_{рэз} = 0$). Пры $r < r_0$ пераважаюць сілы адштурхоўвання $F_{ад}$, пры $r > r_0$ — сілы прыцягнення $F_{пр}$. Такім чынам, малекулы (атамы) размяшчаюцца на некаторай мінімальнай адлегласці адна ад другой. У цвёрдым целе сілы прыцягнення дастаткова вялікія, і атамы (малекулы) утрымліваюцца ў больш або менш фіксаваным становішчы, звычайна ў выглядзе структуры, вядомай як крышталічная рашотка. Атамы (малекулы) цвёрдага цела хістаюцца каля свайго амаль фіксаванага становішча ў крышталічнай рашотцы. У вадкасці атамы (малекулы) рухаюцца хутчэй. Гэтыя часцінкі хістаюцца адносна імгненнага становішча, якое мяняецца з часам. Адлегласць паміж малекуламі (атамамі) мяняецца, яна то большая за r_0, то меншая. У выніку сілы ўзаемадзеяння таксама мяняюцца, робяцца то сіламі прыцягнення $F_{пр}$ (пры $r > r_0$), то сіламі адштурхоўвання $F_{ад}$ (пры $r < r_0$). Такім чынам, сярэднія сілы ўзаемадзеяння паміж малекуламі (атамамі) вадкасці блізкія да нуля. Яны слабейшыя за сілы ўзаемадзеяння часцінак цвёрдага цела. Таму ў вадкасці гэтыя часцінкі дастаткова свабодныя і могуць рухацца адна вакол другой, як паказана на рыс. 1.1, *в*. У газах сілы ўзаемадзеяння малекул (атамаў) вельмі слабыя, а іх хуткасці даволі вялікія. Яны ў прамежках паміж сутыкненнямі рухаюцца прамалінейна (гл. рыс. 1.1, *а*) і запаўняюць аб'ём любой пасудзіны. Сярэднія хуткасці малекул у газе настолькі вялікія, што, калі малекулы (атамы) сутыкаюцца, сіла прыцягнення паміж імі аказваецца недастаткова вялікай для таго, каб утрымаць іх разам. Яны разлятаюцца ў розныя бакі адносна моманту сутыкнення.

Дыфузія. У аснове гэтай з'явы ляжыць перамешванне газаў або вадкасцей. Яе лёгка зразумець на падставе малекулярна-кінетычнай тэорыі як перамяшчэнне асобных часцінак, якія пранікаюць скрозь свабодныя прамежкі паміж іншымі часцінкамі. З'ява дыфузіі прыводзіць да важнай высновы, што малекулы (атамы) знаходзяцца ў бесперапынным руху. Дыфузія паскараецца з павышэннем тэмпературы. Такім

чынам, тэмпература цела непасрэдна звязана з малекулярна-кінстычнай энергіяй малекул (атамаў).

Дыфузія адбываецца таксама ў цвёрдых целах. Калі ўзяць два розныя металы, напрыклад свінец і золата, і моцна сціснуць іх пашліфаванымі паверхнямі, то праз дастаткова вялікі прамежак часу выявіцца, што атамы аднаго металу праніклі паміж атамамі другога металу.

Існуюць і іншыя з'явы, якія пацвярджаюць малекулярна-кінетычную тэорыю. Так, напрыклад, блакітны колер неба абумоўлены наяўнасцю малекул у атмасферным паветры. Сонечнае святло, трапляючы ў зямную атмасферу, сустракае на сваім шляху малекулы і рассейваецца. Калі б атмасфернае паветра не складалася з малекул, а з'яўлялася суцэльным целам, то «неба» мы не бачылі б. Сонечныя прамяні праходзілі б праз атмасферу без рассейвання. Усюды, куды не траплялі б сонечныя прамяні, была б поўная цемра, і неба здавалася б чорным. Блакітны колер неба тлумачыцца рассейваннем святла на неаднароднасцях атмасферы, якія абумоўлены флюктуацыямі шчыльнасці малекул паветра.

Малекулярна-кінетычная тэорыя атрымала яшчэ больш бясспрэчныя доказы свайго існавання пасля адкрыцця радыеактыўных з'яў. Як вядома, пры радыеактыўным распадзе рэчыва атамныя ядры выкідваюць часцінкі. Напрыклад, пры α-распадзе з ядра атама вылятаюць іанізаваныя атамы гелію з хуткасцю каля 1000 км/с. Пры дапамозе спецыяльных прылад можна выявіць гэтыя атамы, убачыць траекторыю іх палёту, падлічыць колькасць часцінак, а таксама вызначыць хуткасць кожнай часцінкі і яе энергію.

1.4. Тэрмадынамічныя параметры. Раўнанне стану

У аснове тэрмадынамічнага метаду ляжыць паняцце тэрмадынамічнай сістэмы. Сістэмай называецца сукупнасць цел, якія пэўным чынам уваходзяць у сістэму і могуць падвяргацца якому-небудзь уплыву. Сістэма можа складацца з аднаго цела. Пад целам у тэрмадынаміцы будзем разумець некаторую частку прасторы, якая запоўнена рэчывам. Стан цела вызначаецца сукупнасцю ўсіх фізічных велічынь, якія характарызуюць гэта цела (шчыльнасць, ціск, аб'ём, тэмпература, цеплаёмістасць, удзельнае супраціўленне і г. д.). Пры гэтым два станы цела будуць аднолькавыя, калі для іх будуць аднолькавыя ўсе велічыні. Калі ўсе велічыні, г. зн. усе характэрныя адзнакі цела, ва ўсіх частках аднолькавыя, то цела называецца аднародным, у адваротным выпадку цела называецца неаднародным. Розныя целы, нават адно і тое ж цела ў розны час, могуць быць неаднароднымі па розных параметрах.

Так, напрыклад, газ, які раптоўна пашырасцца, неаднародны па сваёй шчыльнасці і г. д.

У залежнасці ад вонкавых і ўнутраных умоў усе фізічныя велічыні кожнай сістэмы звязаны паміж сабой. Таму можна вызначыць стан сістэмы з дапамогай абмежаванай колькасці фізічных велічынь (тэрмадынамічныя параметры стану). Для простых сістэм важнейшымі параметрамі з'яўляюцца: p — ціск; V — аб'ём рэчыва; T — тэмпература. Паміж гэтымі параметрамі існуе для дадзенай масы рэчыва пэўная залежнасць, якая называецца раўнаннем стану. У агульным выглядзе раўнанне стану для простых сістэм можа быць запісана наступным чынам:

$$f\ (p,\ V,\ T) = 0. \tag{1.4}$$

Калі для цвёрдых і вадкіх цел пры сучасным стане навукі немагчыма тэарэтычна ўстанавіць гэту сувязь, то для ідэальных газаў яна лёгка знаходзіцца.

Калі вядома раўнанне (1.4), то можна вывучыць уласцівасці рэчыва ў розных агрэгатных станах.

Акрамя параметраў p, V, T, сістэма можа апісвацца і іншымі ўласцівасцямі (электрычнымі, магнітнымі, паверхневымі, пругкімі і г.д.).

1.5. Міжнародная практычная тэмпературная шкала

Тэмпература з'яўляецца адной з асноўных велічынь міжнароднай сістэмы адзінак (СІ). У гэтай сістэме тэмпература T вымяраецца ў кельвінах (К). Разам з тым тэмпература вымяраецца ў градусах Цэльсія (°С). Паводле вызначэння, паміж шкалой Цэльсія і шкалой Кельвіна існуе сувязь: T(К) = t (°С) + 273,15 °С. Розпасць тэмператур у градусах Цэльсія (°С) і ў кельвінах (К) аднолькавая. Таму розпасць тэмператур [ΔT] = К = °С.

Міжнародная практычная тэмпературная шкала прынята ў 1968 г. Міжнародным камітэтам мераў і вагаў. Яна выбрана таму, што тэмпература, якая вымерана па гэтай шкале, блізкая да тэрмадынамічнай тэмпературы, і розпасць паміж імі застаецца ў межах сучаснай дакладнасці вымярэнняў.

Міжнародная практычная тэмпературная шкала заснавана на ўзнаўляльных тэмпературах (першасныя пастаянныя пункты), што прысвоены пэўнай колькасці ўзнаўляльных станаў раўнавагі (вызначальных пастаянных пунктаў).

Для градуіроўкі тэмпературных шкал выкарыстоўваюць рэперныя пункты, устаноўленыя міжнародным пагадненнем. У табл. 1.1 прыведзены станы раўнавагі і адпаведныя ім значэнні тэмпературы пры нармальным ціску $p_н$ = 101,325 кПа.

Таблица 1.1

Рэчыва	Рэперны пункт	t, °C	T, K
Кісларод	Пункт кіпення	—182,97	90,18
Вада	Пункт зацвярдзення	0,00	273,15
Вада	Пункт кіпення	100,0	373,15
Сера	Пункт кіпення	444,60	717,75
Серабро	Пункт плаўлення	960,80	1233,95
Золата	Пункт плаўлення	1063,00	1336,15

Нулявы пункт на шкале Кельвіна адпавядае найніжэйшай тэарэтычна магчымай тэмпературы (абсалютны нуль тэмпературы). Нулявы пункт шкалы Цэльсія адпавядае пункту зацвярдзення вады. Больш нізкія тэмпературы па гэтай шкале — адмоўныя. Адзін кельвін роўны аднаму градусу Цэльсія. Такім чынам, шкалы Кельвіна і Цэльсія проста зрушаны адна адносна другой.

1.6. Вымярэнне тэмпературы

Агульныя звесткі. Тэмпературу вызначаюць па змяненні якой-небудзь зручнай для вымярэння фізічнай уласцівасці тэрмаметрычнага рэчыва. Каб вымераць тэмпературу, неабходна, па сутнасці, вымераць іншыя фізічныя ўласцівасці (механічныя, электрычныя, магнітныя, аптычныя), якія змяняюцца пры змяненні тэмпературы.

Для вымярэння тэмпературы выкарыстоўваюць прылады, якія называюцца *тэрмометрамі.* Дзеянне ўсіх тэрмометраў грунтуецца на тым, што ўласцівасці рэчыва змяняюцца пры змяненні тэмпературы. Звычайна тэрмометры складаюцца з адчувальнага элемента і вымяральнай прылады. Прыладай вымяраюцца лікавыя значэнні ўласцівасцей элемента (патэнцыяметр, вымяральны мост, гальванометр і г. д.). Адчувальны элемент тэрмометра павінен знаходзіцца ў цеплавой раўнавазе з целам, тэмпературу якога вымярае. Тэмпература прылады праз пэўны час становіцца роўнай тэмпературы навакольнага асяроддзя. Інакш кажучы, тэрмометрам уласціва пэўная інерцыйнасць. Разгледзім розныя віды тэрмометраў.

Газавы тэрмометр. Каб вымераць тэрмаметрычную ўласцівасць тэрмометра трэба вымераць змяненне аб'ёму і ціску тэрмаметрычнага рэчыва, якім з'яўляюцца газы. Яны павінны дастаткова добра набліжацца да ідэальных. Такімі газамі могуць быць азот, вадарод, гелій. Адчувальным элементам з'яўляецца рэзервуар з газам. Аб змяненні тэмпературы газу мяркуюць па змяненні яго аб'ёму пры пастаянным ціску ці па змяненні ціску пры пастаянным аб'ёме. Выкарыстоўваем раўнанне стану ідэальнага газу $pV = (m/M)RT$, якое ўстанаўлівае сувязь паміж ціскам, аб'ёмам і тэмпературай. Дакладнасць вымярэння тэмпературы T вызначаецца, па-першае, дакладнасцю вымярэння p або V і, па-другое, ступенню набліжэння газу, які знаходзіцца ў тэрмометры, да ідэальнага.

Кандэнсацыйны тэрмометр. Тэрмаметрычнай уласцівасцю гэтага тэрмометра з'яўляецца змяненне ціску насычальнай пары p_0. Адчувальны элемент — рэзервуар з вадкасцю, якая знаходзіцца ў раўнавазе з насычанай парай. Эксперыментальным шляхам устанаўліваюцца судачыненні, якія дазваляюць знайсці тэмпературу, зыходзячы з ціску насычанай пары. Дакладнасць вымярэння тэмпературы вызначаецца дакладнасцю знаходжання ціску, адпаведнасці паміж тэмпературай і ціскам, а таксама чысцінёй вадкасці, канструкцыяй прылады.

Тэрмометр вадкасны. Тэрмаметрычнай уласцівасцю з'яўляецца змяненне аб'ёму вадкасці. Даўжыня слупка вадкасці (ртуці, спірту, талуолу, пантану і г. д.) служыць меркай тэмпературы. Інтэрвал вымярэнняў абмежаваны тэмпературамі кіпення і замярзання дадзенай вадкасці. Шкала калібруецца ў градусах. Калі тэмпература неаднолькавая па даўжыні слупка вадкасці, то магчымы нязначныя памылкі пры вымярэнні. Дакладнасць вымярэння тэмпературы залежыць таксама ад чысціні вадкасці, дакладнасці каліброўкі і ад канструкцыі.

Тэрмометр супраціўлення. Тэрмаметрычнай уласцівасцю ў гэтым выпадку з'яўляецца змяненне супраціўлення чыстых металаў, сплаваў і паўправаднікоў (тэрмістараў) пры змяненні тэмпературы. Дрот ці пласцінка з адпаведнага матэрыялу выкарыстоўваецца ў якасці адчувальнага элемента. Тэрмаметрычныя рэчывы выбіраюцца ў залежнасці ад галіны прымянення і дакладнасці тэрмометра. Найбольш распаўсюджаны плацінавы тэрмометр супраціўлення. Эксперыментальным шляхам устанаўліваюцца эмпірычныя судачыненні, якія дазваляюць знайсці тэмпературу, зыходзячы з супраціўлення. Дакладнасць тэмпературы вызначаецца дакладнасцю вымярэння супраціўлення, уласцівасцямі рэчыва адчувальнага элемента, дакладнасцю градуіроўкі, а таксама канструкцыяй прылады. Пры вырабе тэрмометраў звычайна складаюцца табліцы залежнасці супраціўлення ад тэмпературы.

Тэрмаэлемент (тэрмапара). Адчувальнымі элементамі гэтай прылады з'яўляюцца спаі двух розных металаў. Адзін спай павінен знаходзіцца ў цеплавой раўнавазе з асяроддзем, тэмпературу якога вымяраюць, а другі — пры вядомай пастаяннай тэмпературы. У за-

лежнасці ад галіны прымянення тэрмапары і патрэбнай дакладнасці выкарыстоўваюцца розныя пары металаў ці сплаваў. З эмпірычных судачыненняў знаходзіцца тэмпература па вымеранай велічыні тэрмаэлектрарухальнай сілы. Дакладнасць вымярэння тэмпературы вызначаецца ўласцівасцямі выкарыстаных металаў і сплаваў, дакладнасцю вымярэння тэрмаэлектрарухальнай сілы, нязменнасцю тэмпературы аднаго спаю, дакладнасцю градуіроўкі, а таксама канструкцыяй прылады.

Пірометры. Тэрмаметрычнай уласцівасцю піромстраў з'яўляецца змяненне інтэнсіўнасці выпрамсньвання. Яны прынцыпова адрозніваюцца ад іншых тэрмометраў тым, што іх адчувальныя элементы не знаходзяцца ў непасрэдным кантакце з узорам для вымярэння тэмпературы. З дапамогай радыяцыйнага пірометра тэмпературу ўзору вызначаюць, зыходзячы з поўнай энергіі выпрамсньвання, якая звязана з тэмпературай паводле закону Стэфана—Больцмана.

1.7. Элементарныя звесткі з тэорыі імавернасцей

Тэорыя імавернасцей уяўляе сабой раздзел матэматыкі, у якім вывучаюцца заканамернасці масавых з'яў, што носяць выпадковы характар.

Дапусцім, праводзіцца нейкі эксперымент пры пэўных умовах. Правядзём серыю з N выпрабаванняў. У гэтай серыі падзея A адбывалася n_A разоў. Тады велічыня

$$\frac{n_A}{N} = \omega(A) \tag{1.5}$$

называецца імавернасцю падзеі A ў дадзеных умовах. З выразу (1.5) вынікае, што $0 \leq \omega(A) \leq 1$. Дослед пацвярджае формулу (1.5), прычым тым дакладней, чым большая колькасць выпрабаванняў праведзена.

Калі падзея A падраздзяляецца на прыватныя выпадкі B і C, то імавернасць падзеі A складаецца з імавернасцей B і C. У дадзеным выпадку $\omega(B) = n_B/N$, $\omega(C) = n_C N$. Паколькі $n_A = n_B + n_C$, то

$$\omega(A) = \frac{n_A}{N} = \frac{n_B}{N} + \frac{n_C}{N} = \omega(B) + \omega(C).$$

Разгледзім выпадак, калі падзея A адбываецца ў n_A выпадках, падзея B — у n_B выпадках. Тады $\omega(A) = n_A/N$, $\omega(B) = n_B/N$. Калі з n_A выпадкаў у n_{AB} выпадках адбываюцца адначасова падзеі A і B, то імавернасць апошняй пры ўмове, што адбываецца таксама падзея A, роўная

$$\omega(AB) = n_{AB}/n_A.$$

Відавочна, што $n_{AB} \;/n_A = n_B \;/N$. Адсюль $n_{AB} = n_A \; n_B \;/N$ або

$$\frac{n_{AB}}{N} = \frac{n_A}{N}\,\frac{n_B}{N}. \tag{1.6}$$

Нарэшце з формулы (1.6) атрымліваем

$$\omega(AB) = \omega(A)/\omega(B). \tag{1.7}$$

Роўнасць (1.7) паказвае: матэматычная імавернасць складанай падзеі роўная здабытку матэматычных імавернасцей кожнай з іх.

Калі некаторая велічыня можа прымаць непарыўны рад значэнняў x, то матэматычная імавернасць таго, што велічыня x ляжыць у бясконца малым прамежку паміж x і $x + dx$, роўная $\omega(x)dx$. У гэтым выпадку велічыня $\omega(x)$ называецца шчыльнасцю матэматычнай імавернасці. Відавочна, што $\int d\omega = \int \omega(x)dx = 1$.

Дапусцім, што некаторая велічыня x можа непарыўна змяняцца са шчыльнасцю матэматычнай імавернасці $\omega(x)$. Тады сярэдняе яе значэнне

$$<x> = \int_{-\infty}^{\infty} x^2\omega(x)dx\,,$$

сярэдняе значэнне квадрата выпадковай велічыні

$$<x^2> = \int_{-\infty}^{\infty} x^2\omega(x)dx\,.$$

Аналагічна вызначаецца сярэдняе значэнне функцыі $f(x)$

$$<f(x)> = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\omega(x)dx\,.$$

2. АСНОВЫ МАЛЕКУЛЯРНА-КІНЕТЫЧНАЙ ТЭОРЫІ ІДЭАЛЬНАГА ГАЗУ

У гэтым раздзеле разглядаюцца ўласцівасці газаў з пункту гледжання малекулярна-кінетычнай тэорыі. Яна заснавана на законах класічнай механікі. Аднак прымяняць законы Ньютана паасобку да кожнай малекулы газу не здольны нават сучасны камп'ютэр. Таму мы выкарыстаем статыстычны падыход і вызначым сярэднія значэнні некаторых велічынь. Зразумела, нам неабходна, каб мікраскапічнае апісанне адпавядала макраскапічным уласцівасцям газу.

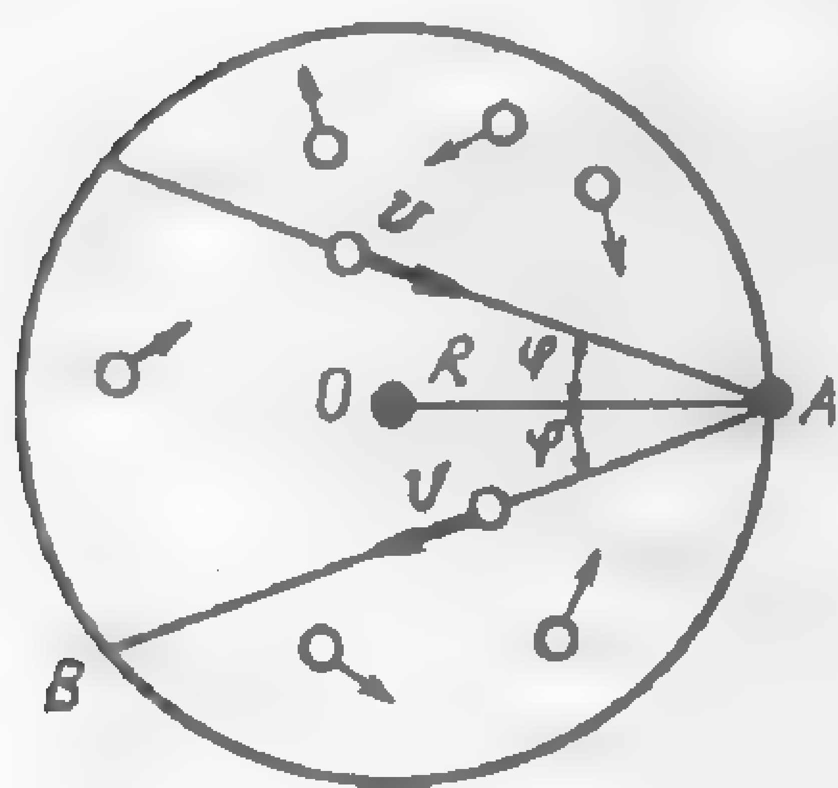
Выведзем спачатку асноўнае раўнанне малекулярна-кінетычнай тэорыі для ціску газу, зыходзячы з малекулярных характарыстык. Мы прыйдзем таксама да раўнання Мендзялеева—Клапейрона, важнага судачынення паміж сярэдняй кінетычнай энергіяй малекул і абсалютнай тэмпературай і інш. Затым працягнем вывучэнне іншых уласцівасцей газаў.

Будзем лічыць, што ўзаемадзеянне паміж малекуламі настолькі слабае, што яго можна не браць пад увагу. Гэта набліжэнне дапушчальнае, калі газ такі разрэджаны, што сілы ўзаемадзеяння паміж малекуламі вельмі малыя. Адначасова не будзем улічваць геаметрычныя памеры малекул, г. зн. будзем разглядаць малекулы як матэрыяльныя пункты. Газ, малекулы ці атамы якога прыняты за матэрыяльныя пункты, што не ўзаемадзейнічаюць паміж сабой і са сценкамі пасудзіны на адлегласці, называецца *ідэальным.* Рэальны газ можна разглядаць як ідэальны, калі сярэдняя патэнцыяльная энергія ўзаемадзеяння малекул намнога меншая за сярэднюю кінетычную энергію малекул. Абмен энергіяй паміж малекуламі ідэальнага газу адбываецца толькі пры сутыкненнях малекул.

Час сутыкнення малекул паміж сабой малы ў параўнанні з сярэднім часам, на працягу якога яны праходзяць адлегласць ад аднаго сутыкнення да другога. У далейшым гэтыя абмежаванні здымаюцца.

2.1. Асноўнае раўнанне малекулярна-кінетычнай тэорыі газаў для ціску

Асноўнае раўнанне малекулярна-кінетычнай тэорыі ідэальных газаў для ціску можна атрымаць рознымі спосабамі. Разгледзім найбольш просты доказ гэтага важнага раўнання. Уявім, што ў сферычнай пасудзіне, якая мае радыус R (рыс. 2.1), знаходзіцца N малекул ідэальнага газу. Яны свабодна прабягаюць шлях паміж двума паслядоўнымі сутыкненнямі адна з другой ці са сценкамі сферычнай пасудзіны. Сутыкненні малекул паміж сабой прыводзяць толькі да размеркавання хуткасцей і энергій паміж імі і не ўплываюць на ціск газу на сценкі пасудзіны. Паколькі разглядаецца ідэальны газ, то аб'ём саміх малекул і сілы ўзаемадзеяння паміж імі не ўлічваюцца. Такая механічная мадэль газу з'яўляецца занадта спрошчанай, але яна дазваляе растлумачыць асноўныя ўласцівасці газаў (напрыклад, распаўсюджванне газаў на ўвесь аб'ём, а таксама дыфузію). Ціск газу на сценкі ўзнікае ў выніку сутыкненняў малекул газу з імі. Уласцівасці рэальных газаў не могуць быць растлумачаны, калі зыходзіць толькі з механічных уяўленняў. Аднак рэальны газ можна разглядаць як ідэальны ў тым выпадку, калі сярэдняя патэнцыяльная энергія ўзаемадзеяння малекул намнога меншая за сярэднюю кінетычную энергію паступальнага руху малекул. Абмен энергіяй паміж малекуламі ідэальнага газу адбываецца толькі пры непасрэдным сутыкненні іх адна з адной і са сценкамі пасудзіны.



Рыс. 2.1.

Разгледзім рух адной малекулы. Дапусцім, што яна рухаецца прамалінейна з хуткасцю v, затым сутыкаецца са сценкамі пасудзіны пад вуглом φ і адскоквае ад яе (рыс. 2.1). Сутыкненне малекул са сценкай пасудзіны мы разглядаем як пругкае. Пры такім сутыкненні складовая імпульсу, якая перпендыкулярная сценцы пасудзіны, застаецца пастаяннай. Змяненне імпульсу малекулы ў напрамку AO

$$m_0 v \cos\varphi - (-m_0 v \cos\varphi) = 2 m_0 v \cos\varphi , \qquad (2.1)$$

дзе m_0 — маса малекулы.

Дапусцім, малекула праходзіць шлях AB без сутыкненняў з іншымі малекуламі:

$$AB = 2R\cos\varphi . \qquad (2.2)$$

Ведаючы хуткасць малекулы v і шлях AB, які малекула праходзіць ад аднаго сутыкнення са сценкай пасудзіны да другога, можна знайсці колькасць сутыкненняў малекулы са сценкай пасудзіны за адну секунду. Згодна з формуламі (2.1) і (2.2),

$$\nu = \frac{v}{2R\cos\varphi}. \tag{2.3}$$

Змяненне ўсіх імпульсаў адной малекулы, якія перадаюцца сценцы пасудзіны за 1 с, згодна з выразамі (2.1) і (2.3),

$$\nu\, 2m_0v\cos\varphi = \frac{m_0v^2}{R},$$

а змяненне імпульсу ўсіх малекул, якія сутыкаліся з плошчай паверхні пасудзіны S за 1 с, роўнае Nm_0v^2/R.

У адпаведнасці з асноўным законам дынамікі змяненне імпульсу ўсіх малекул, што сутыкаліся з плошчай паверхні пасудзіны S за 1 с, роўнае сярэдняй сіле $\langle F\rangle$, якая дзейнічае на плошчу S за 1 с:

$$\frac{N}{R}m_0v^2 = \langle F\rangle. \tag{2.4}$$

Ціск p, з якім малекулы ўздзейнічаюць на плошчу S, атрымаем, калі сярэднюю сілу $\langle F\rangle$, згодна з формулай (2.4), падзелім на плошчу S:

$$p = \frac{\langle F\rangle}{S} = \frac{Nm_0v^2}{R4\pi R^2} = \frac{\frac{1}{3}Nm_0v}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{1}{3}\frac{N}{V}m_0v^2, \tag{2.5}$$

дзе $V = 4\pi R^3/3$ — аб'ём сферычнай пасудзіны.

Улічваючы, што $n = N/V$ — канцэнтрацыя малекул (колькасць малекул у адзінцы аб'ёму), перапішам раўнанне (2.5):

$$p = \frac{1}{3}m_0nv^2. \tag{2.6}$$

Так проста можна вылічыць было б ціск газу ў тым выпадку, калі б усе малекулы рухаліся з аднолькавай хуткасцю v. У сапраўднасці гэта не так. Пры хаатычным руху хуткасці малекул змяняюцца ад 0 да ∞. Таму ў сапраўднасці выраз для вызначэння ціску газу адрозніваецца ад формулы (2.6). Няхай група малекул n_1 рухаецца з

хуткасцю v_1, n_2 — з хуткасцю v_2 і г. д. Тады з улікам выразу (2.6) ціск, з якім усе малекулы уздзейнічаюць на сценку,

$$p = \sum_{i=1}^{k} p_i = \frac{1}{3} m_0 (n_1 v_1^2 + n_2 v_2^2 + \ldots + n_k v_k^2). \qquad (2.7)$$

Выкарыстоўваць раўнанне (2.7) для практычных мэт немагчыма, паколькі вызначыць хуткасці груп малекул цяжка. Таму неабходна ўвесці паняцце сярэдняй квадратычнай хуткасці. Разгледзім сярэдняе значэнне квадрата хуткасці

$$<v^2> = \frac{n_1 v_1^2 + n_2 v_2^2 + \ldots + n_k v_k^2}{n_1 + n_2 + \ldots + n_k} .$$

Корань квадратны з сярэдняга значэння квадрата хуткасці $\sqrt{<v^2>}$ абазначаецца $< v_{кв} >$ і называецца сярэдняй квадратычнай хуткасцю малекулы.

З улікам сярэдняй квадратычнай хуткасці раўнанне (2.7) запішацца наступным чынам:

$$p = \frac{1}{3} m_0 n <v^2> = \frac{2}{3} n <\frac{m_0 v^2}{2}> . \qquad (2.8)$$

Формула (2.8) з'яўляецца асноўным раўнаннем малекулярна-кінетычнай тэорыі газаў для ціску (раўнанне Клаўзіуса). Яно дазваляе ўстанавіць сувязь паміж малекулярнымі велічынямі (масай, хуткасцю) і ціскам.

З раўнання Клаўзіуса (2.8) можна вывесці асноўнае раўнанне малекулярна-кінетычнай тэорыі газаў для pV. Памножым правую і левую яго часткі на аб'ём V, які займае газ:

$$pV = \frac{2}{3} nV <\frac{m_0 v^2}{2}> , \qquad (2.9)$$

дзе $nV = N$ — колькасць малекул у аб'ёме V.

Абазначым праз $<E_k>$ сярэднюю кінетычную энергію ўсяго газу: $<E_k> = N<\frac{m_0 v^2}{2}>$. Тады раўнанне (2.9) набудзе выгляд

$$pV = \frac{2}{3}<E_k> .$$

2.2. Раўнанне Мендзялеева—Клапейрона

Для атрымання раўнання стану ідэальнага газу выкарыстаем выраз (2.9):

$$pV = \frac{2}{3} nV \left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{3} N m_0 a^2 T = \frac{1}{3} m a^2 T, \qquad (2.10)$$

дзе a^2 — каэфіцыент прапарцыйнасці. Велічыня $\frac{1}{3} a^2$ залежыць ад хімічнага складу ідэальнага газу. Яна адваротна прапарцыйная малярнай масе M:

$$\frac{1}{3} a^2 = \frac{R}{M}, \qquad (2.11)$$

дзе R — малярная (універсальная) газавая пастаянная.

Падставім значэнне $\frac{1}{3} a^2$ з (2.11) у (2.10) і атрымаем

$$pV = \frac{m}{M} RT, \qquad (2.12)$$

дзе $m/M = \nu$ — колькасць моляў.

Роўнасць (2.12) называецца раўнаннем Мендзялеева — Клапейрона ў агульным выглядзе.

Увядзём паняцце малярнага аб'ёму. Малярны аб'ём — гэта аб'ём, які займае 1 моль рэчыва: $V_m = V/\nu$. Тады раўнанне Мендзялеева—Клапейрона (2.12) для 1 моль можна запісаць:

$$pV_m = RT. \qquad (2.13)$$

Вызначым шчыльнасць дадзенага газу пры ціску p і тэмпературы T. Паколькі $\rho = m/V$, з раўнання (2.12) вынікае

$$\rho = \frac{pM}{RT}. \qquad (2.14)$$

Такім чынам, шчыльнасць газу прама прапарцыйная яго малярнай масе і ціску і адваротна прапарцыйная абсалютнай тэмпературы.

Пры нармальных умовах раўнанне (2.14) прыме выгляд

$$\rho_н = \frac{p_н M}{RT_н}. \qquad (2.15)$$

Установім залежнасць ціску ад канцэнтрацыі і тэмпературы газу. Для гэтага перапішам формулу (2.12):

$$pV = \frac{m}{M}RT = \frac{m}{M}N_A kT = NkT, \qquad (2.16)$$

дзе $R = kN_A$; N_A — пастаянная Авагадра; N — агульная колькасць малекул.

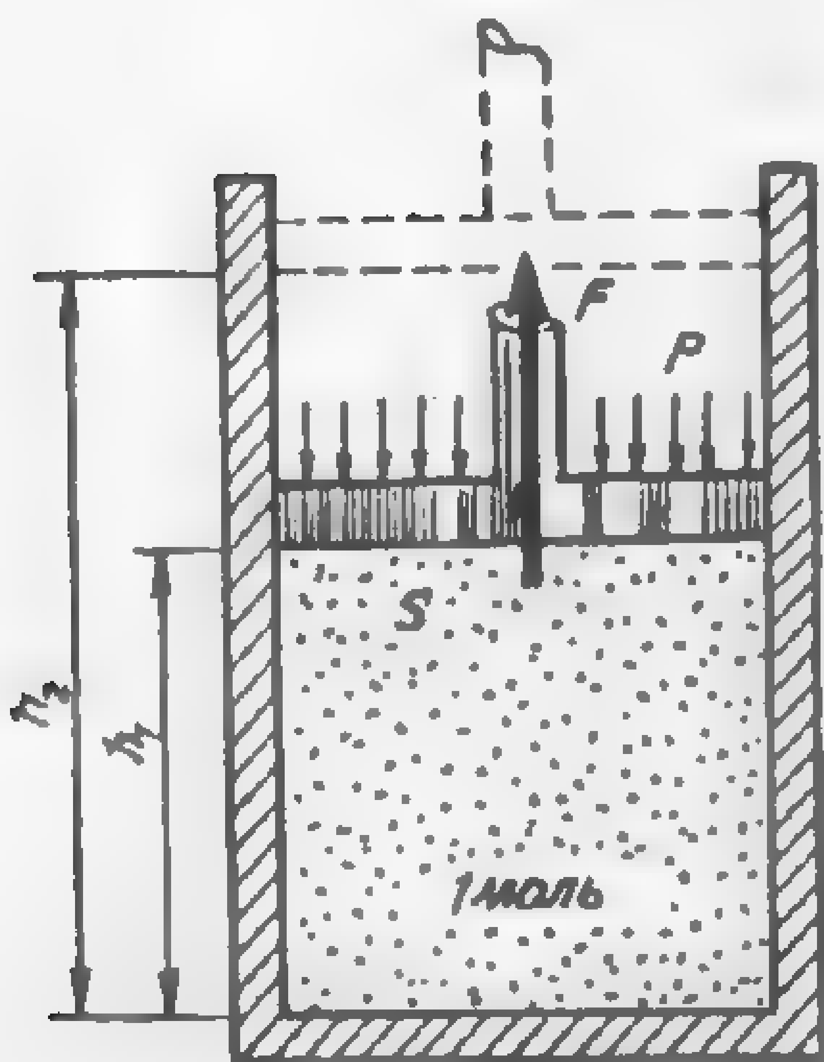
Калі падзелім левую і правую часткі раўнання (2.16) на V , атрымаем

$$p = \frac{N}{V}kT = n\,k\,T, \qquad (2.17)$$

дзе n — колькасць малекул у адзінцы аб'ёму (канцэнтрацыя малекул).

Раўнанне (2.17) паказвае, што ў замкнёнай сістэме ціск ідэальнага газу прама прапарцыйны канцэнтрацыі малекул і абсалютнай тэмпературы.

2.3. Фізічны сэнс малярнай газавай пастаяннай



Рыс. 2.2.

Нададзім малярнай газавай пастаяннай R фізічны сэнс. Для гэтага вызначым работу ізабарнага пашырэння ідэальнага газу. Няхай 1 моль любога газу знаходзіцца ў раўнавазе ў цыліндры з рухомым бязважкім поршнем пры тэмпературы T і ціску p (рыс. 2.2). Адлегласць ад поршня да дна цыліндра — h_1 . Павысім тэмпературу газу на 1 К. Тады ён пашырыцца і поршань падымецца на вышыню h_2 ад дна цыліндра. Стан 1 моль газу да награвання апісваецца раўнаннем (2.13), а пасля награвання

$$p(V_m + \Delta V_m) = R(T + 1).$$

Аднімем пачленна з (2.18) раўнанне (2.13):

$$p\Delta V_m = R, \qquad (2.19)$$

дзе $\Delta V_m = S(h_2 - h_1)$; S — плошча поршня.

Работа, якую выконвае газ пры награванні на 1 К,

$$A = F(h_2 - h_1) = pS(h_2 - h_1) = p\Delta V_m. \qquad (2.20)$$

Параўноўваючы (2.19) і (2.20), атрымліваем $A = R$.

Такім чынам, малярная газавая пастаянная R — гэта работа пашырэння 1 моль ідэальнага газу пры яго награванні на 1 К пры пастаянным ціску.

Знойдзем лікавае значэнне малярнай газавай пастаяннай R. З раўнання Мендзялеева—Клапейрона (2.13) для нармальных умоў маем

$$R = \frac{p_н V_{mн}}{T_н} = \frac{101{,}325 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2 \cdot 22{,}41 \cdot 10^{-3} \text{м}^3\text{/моль}}{273{,}15\text{К}} = 8{,}31$$

Дж/(К · моль).

Ведаючы пастаянную R, можна атрымаць пастаянную Больцмана $k = R/N_A$. Пастаянная Больцмана — гэта стасунак работы пашырэння 1 моль газу пры пастаянным ціску і награванні на адзін градус да колькасці малекул у 1 моль.

2.4. Асноўнае раўнанне малекулярна-кінетычнай тэорыі газаў для энергіі

Запішам раўнанне Клаўзіуса

$$pV = \frac{2}{3} N < \frac{m_0 v^2}{2} > \qquad (2.21)$$

і раўнанне Мендзялеева—Клапейрона

$$pV = \frac{m}{M} RT = NkT.$$

Прыраўняем правыя часткі (2.21) і (2.16), атрымаем

$$\frac{2}{3} N < \frac{m_0 v^2}{2} > = NkT. \qquad (2.22)$$

Скарацім на N і перанясём множнік 2/3 у правую частку:

$$< \frac{m_0 v^2}{2} > = \frac{3}{2} kT. \qquad (2.23)$$

Гэта і ёсць асноўнае раўнанне малекулярна-кінетычнай тэорыі газаў для энергіі (раўнанне Больцмана). Яно сцвярджае, што сярэдняя кінетычная энергія паступальнага руху малекул, якія знаходзяцца ў цеплавым руху, прапарцыйная абсалютнай тэмпературы і не залежыць ад масы малекулы.

З раўнання (2.23) вынікае, што пры $T = 0$ K паступальны рух малекул спыняецца. Практычна дасягнуць тэмпературы абсалютнага нуля немагчыма, але ўдалося на працягу малога часу невялікія порцыі рэчыва давесці да тэмпературы $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ K.

2.5. Асноўныя газавыя законы

Закон Бойля—Марыёта. З асноўнага раўнання малекулярна-кінетычнай тэорыі газаў

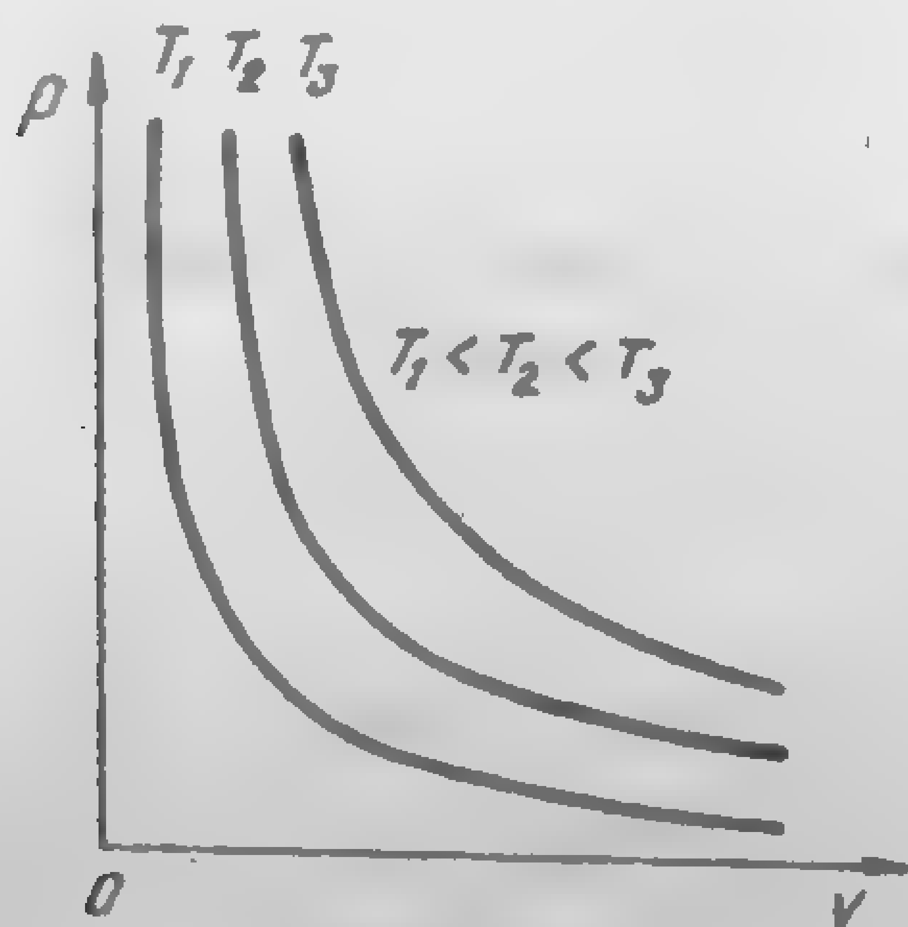
$$pV = \frac{2}{3} N < \frac{m_0 v^2}{2} > = NkT \qquad (2.24)$$

можна вывесці ўсе газавыя законы, раней устаноўленыя эксперыментальна. У формуле (2.24) пры пастаяннай тэмпературы для дадзенай масы газу велічыня $N = \frac{m}{M} N_A$ з'яўляецца пастаяннай. Правая частка раўнання ёсць здабытак пастаянных велічынь, г. зн.

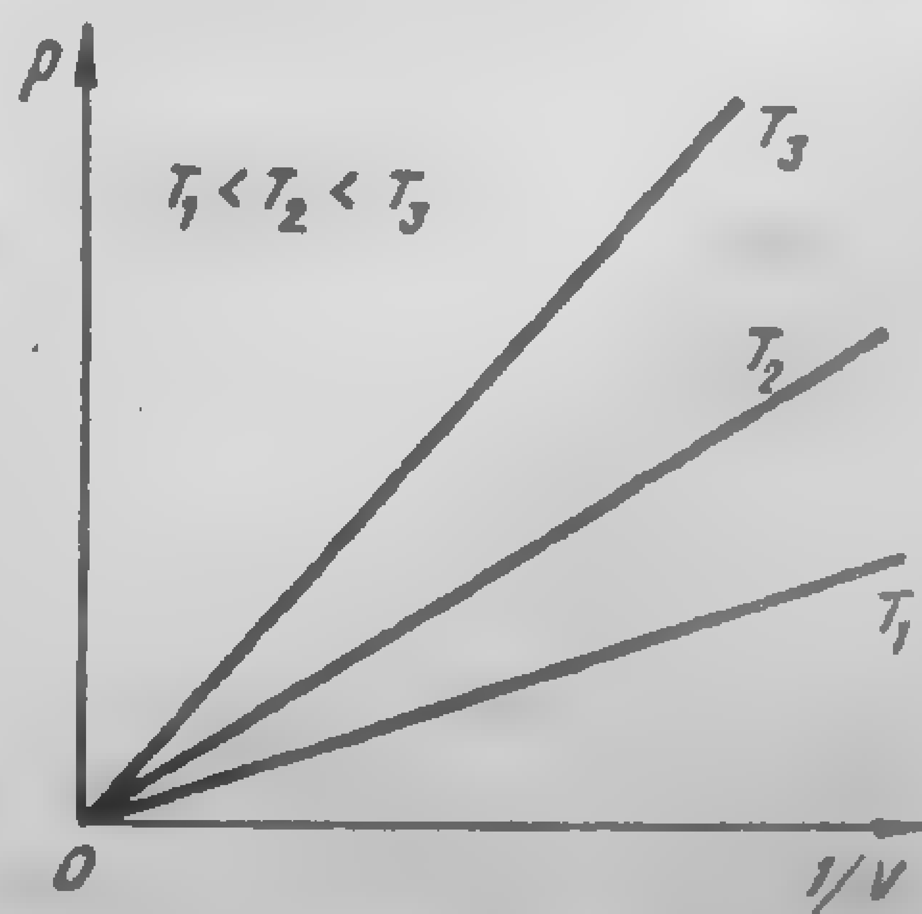
$$pV = \text{const} \; (T = \text{const}, \; m = \text{const}). \qquad (2.25)$$

Формула (2.25) і ёсць матэматычны запіс закону Бойля—Марыёта: пры пастаяннай тэмпературы для дадзенай масы газу здабытак аб'ёму, што займае газ, і яго ціску з'яўляецца пастаяннай велічынёй.

Працэс, што адбываецца пры пастаяннай тэмпературы, называецца *ізатэрмічным*. Графічна залежнасць $p(V)$ пры T = const апісваецца ізатэрмай. *Ізатэрма*, паказаная ў прамавугольнай сістэме каардынат, па восі ардынат якой адлічваецца ціск газу, а па восі абсцыс — яго аб'ём, уяўляе сабой гіпербалу (рыс. 2.3). Трэба адзначыць, што від ізатэрм залежыць ад выбранай сістэмы каардынат. Так, напрыклад, у



Рыс. 2.3.



Рыс. 2.4.

сістэме каардынат (p, $1/V$) ізатэрмы ўяўляюць сабой прамыя лініі, якія праходзяць праз пачатак каардынат (рыс. 2.4).

З раўнання (2.25) вынікае, што пры неабмежаваным росце ціску аб'ём газу змяншаецца да нуля. Зразумела, што аб'ём рэальнага газу не можа імкнуцца да нуля нават пры самым вялікім ціску, паколькі малекула газу мае пэўны і не роўны нулю аб'ём.

Закон Гей-Люсака. Працэс, што адбываецца пры пастаянным ціску, называецца *ізабарным.* Для ўстанаўлення закону змянення аб'ёму газу ў залежнасці ад тэмпературы пры пастаянным ціску выкарыстаем раўнанне (2.24). Перапішам яго ў выглядзе

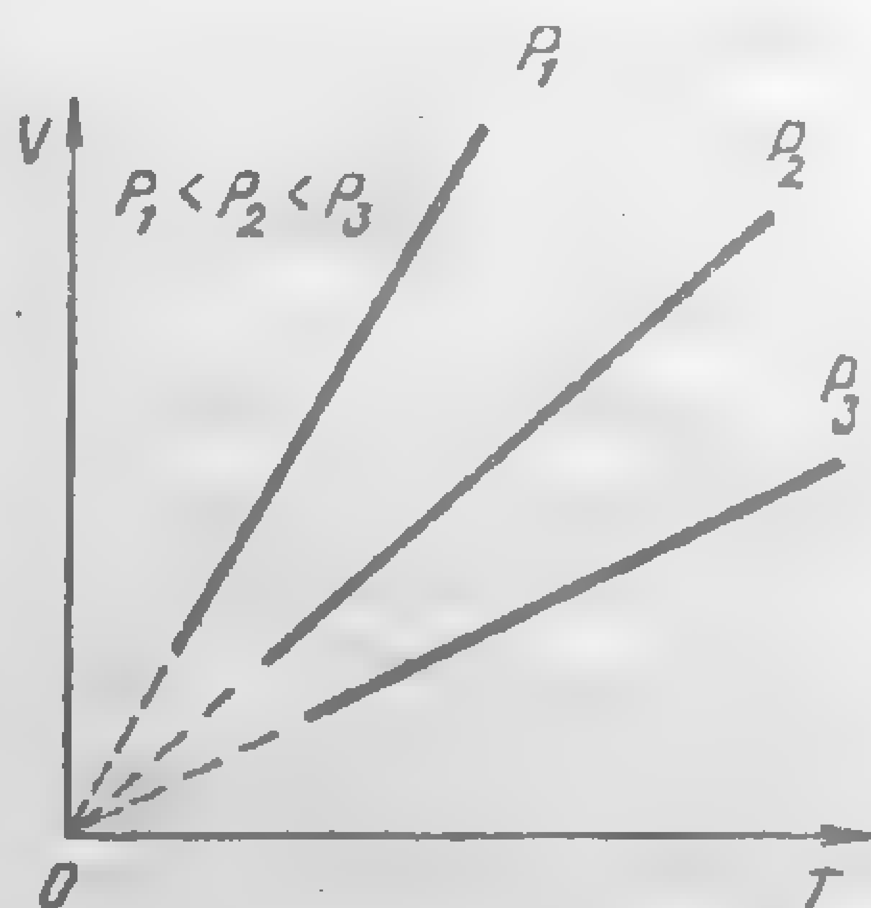
$$\frac{V}{T} = \frac{Nk}{p}. \qquad (2.26)$$

Для дадзенай масы газу велічыня $N = \frac{m}{M} N_A$ з'яўляецца пастаяннай і пры пастаянным ціску правая частка раўнання (2.26) уяўляе сабой здабытак пастаянных велічынь. Таму

$$V/T = \text{const} \; (p = \text{const}, \; m = \text{const}), \qquad (2.27)$$

г. зн. аб'ёмы газаў пры пастаянным ціску адносяцца як іх абсалютныя тэмпературы (закон Гей-Люсака).

Графічна залежнасць $V(T)$ пры пастаянным ціску паказваецца *ізабарай.* Ізабары ў сістэме каардынат (V, T) уяўляць сабой прамыя лініі, якія праходзяць праз пачатак каардынат (рыс. 2.5). Аб'ём газу пры абсалютным нулі ў адпаведнасці з законам Гей-Люсака павінен быць роўны нулю. Аднак гэтага не адбываецца. Такі недарэчны вывад атрымаўся ў выніку недакладнага экстрапаліравання закону Гей-Люсака на занадта нізкія тэмпературы. У сапраўднасці ўсякі рэальны газ ператворыцца ў вадкасць і зацвярдзее раней, чым будзе дасягнута тэмпература $T = 0$K.



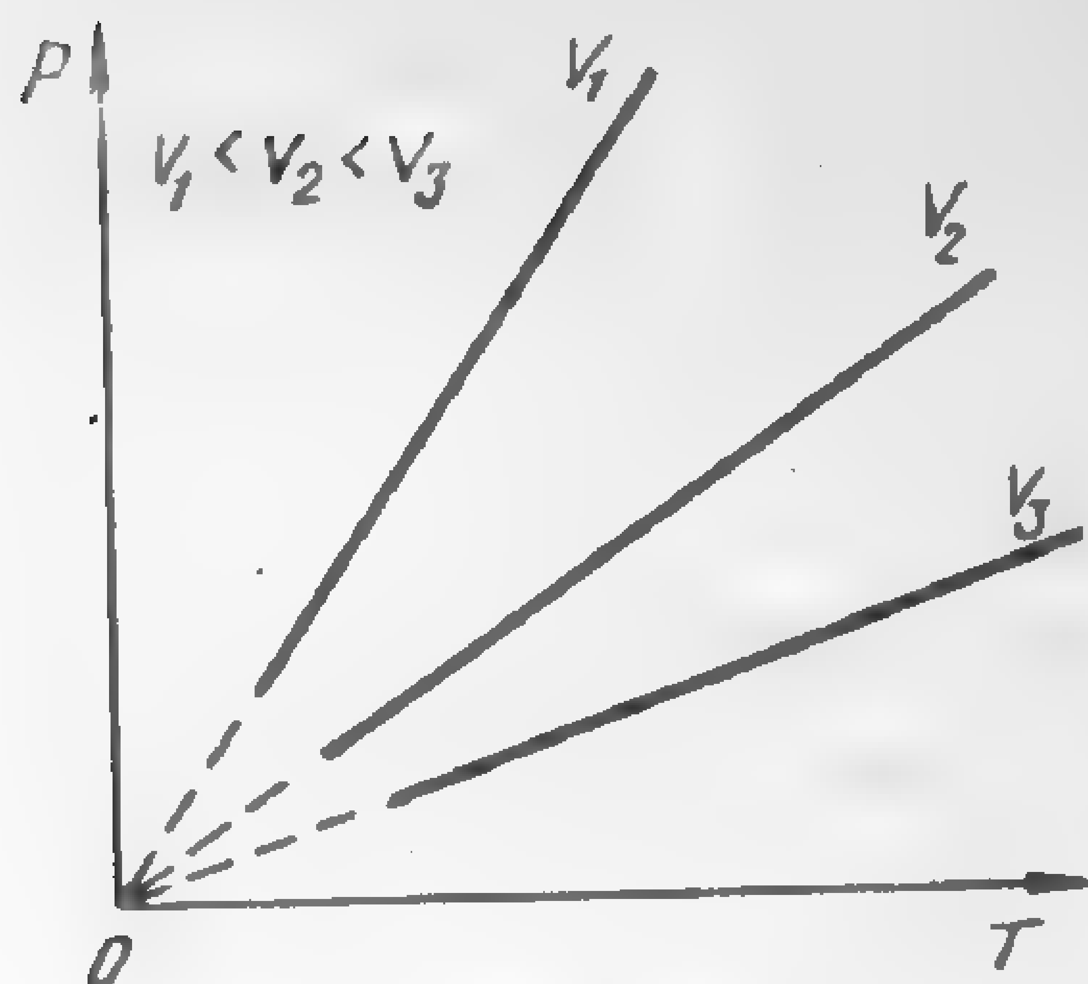
Рыс. 2.5.

Закон Шарля. Працэс, што адбываецца пры пастаянным аб'ёме, называецца *ізахорным.* Для ўстанаўлення закону змянення ціску газу з тэмпературай пры пастаянным аб'ёме выкарыстаем раўнанне (2.24). Перапішам яго ў выглядзе

$$\frac{p}{T} = \frac{Nk}{V}. \qquad (2.28)$$

Правая частка выразу (2.28) пастаянная для дадзенай масы газу m і пастаяннага аб'ёму V. З раўнання (2.28) вынікае закон Шарля:

$$\frac{p}{T} = \text{const} \quad \text{або} \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad (V = \text{const};\ m = \text{const}), \qquad (2.29)$$



Рыс. 2.6.

г.зн. ціскі газу пры пастаянным аб'ёме адносяцца як іх абсалютныя тэмпературы.

Графічна залежнасць $p(T)$ пры пастаянным аб'ёме паказваецца *ізахорай*. Ізахоры, што адпавядаюць закону Шарля, уяўляюць сабой у сістэме каардынат (p, T) прамыя лініі, якія праходзяць праз пачатак каардынат (рыс. 2.6).

Аб'яднаны закон Марыёта—Гей-Люсака. Напішам раўнанне для двух станаў газу пры змяненні аб'ёму, ціску і тэмпературы для пастаяннай масы:

$$p_1V_1 = NkT_1; \quad p_2V_2 = NkT_2 .$$

Адсюль

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2} \quad \text{або} \quad \frac{pV}{T} = \text{const},\ m = \text{const}, \qquad (2.30)$$

г. зн. здабытак аб'ёму газу і ціску, якія падзелены на абсалютную тэмпературу, для дадзенай масы газу ёсць велічыня пастаянная.

Знойдзем шчыльнасць газу. Дапусцім, што газ у стане *1* характарызуецца ціскам p_1, тэмпературай T_1 і шчыльнасцю ρ_1, а стан *2* адпаведна велічынямі p_2, T_2 і ρ_2. Паколькі аб'ём і шчыльнасць адваротна прапарцыйныя, г. зн. $V_1/V_2 = \rho_2/\rho_1$. Згодна з формулай (2.30), маем

$$\rho_2 = \rho_1 \frac{p_2T_1}{p_1T_2} \quad \text{або} \quad \rho = \rho_{н} \frac{p\,T_1}{p_{н}\,T} .$$

Сярэдняя шчыльнасць сумесі $\langle\rho\rangle$ залежыць ад мас кампанентаў сумесі, г. зн.

$$\langle\rho\rangle = \frac{\rho_1 m_1 + \rho_2 m_2 + \ldots}{m_1 + m_2 + \ldots},$$

дзе ρ_1 , ρ_2 — шчыльнасць 1-га і 2-га кампанентаў сумесі адпаведна; m_1 , m_2 — масы 1-га і 2-га кампанентаў.

Закон Авагадра. Італьянскі вучоны А. Авагадра ў 1811 г. устанавіў, што роўныя аб'ёмы газу пры аднолькавых ціску і тэмпературы змяшчаюць аднолькавую колькасць малекул. Каб вывесці гэты закон, выкарыстаем асноўнае раўнанне малекулярна-кінетычнай тэорыі газаў для pV у выглядзе

$$pV = \frac{2}{3} N < \frac{m_0 v^2}{2} > ,$$

дзе N — колькасць малекул у аб'ёме V; m_0 — маса малекулы; $<v^2>$ — сярэдняе значэнне квадрата хуткасці.

Для розных газаў пры аднолькавых ціску і аб'ёме справядлівая роўнасць

$$\frac{2}{3} N_1 < \frac{m_{01} v_1^2}{2} > = \frac{2}{3} N_2 < \frac{m_{02} v_2^2}{2} > .$$

Паколькі

$$< \frac{m_{01} v_1^2}{2} > = \frac{3}{2} kT_1 ; < \frac{m_{02} v_2^2}{2} > = \frac{3}{2} kT_2 ,$$

то пры пастаяннай тэмпературы ($T_1 = T_2$) $N_1 = N_2$. Калі малярная маса прапарцыйная масе асобнай малекулы, закон Авагадра можа быць сфармуляваны наступным чынам: 1 моль любога рэчыва ў газападобным стане пры аднолькавых тэмпературах і ціcках займае адзін і той жа аб'ём. Так, пры нармальных умовах 1 моль любога газу займае аб'ём 22,41 $\cdot$ 10^{-3} $м^3$, г. зн. $V_{mн}$ = 22,4 1$\cdot$ 10^{-3} $м^3$ /моль.

Закон Дальтона. Калі ў пасудзіне знаходзіцца сумесь розных газаў з канцэнтрацыямі малекул n_1 , n_2 , n_3 і г. д., то іх сукупны ціск на сценкі пасудзіны, згодна з малекулярна-кінетычнай тэорыяй, вызначаецца выразам $p = nkT$, дзе $n = n_1 + n_2 + ...$ Тады

$$p = n_1 kT + n_2 kT + n_3 kT + \ldots = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots$$

Гэта і ёсць закон Дальтона: агульны ціск, які аказвае сумесь хімічна не ўзаемадзейных газаў, роўны суме парцыяльных ціскаў гэтых газаў. Пры гэтым *парцыяльным* называецца ціск, які ствараецца кожным з кампанентаў газу ў адсутнасці другіх кампанентаў гэтай сумесі.

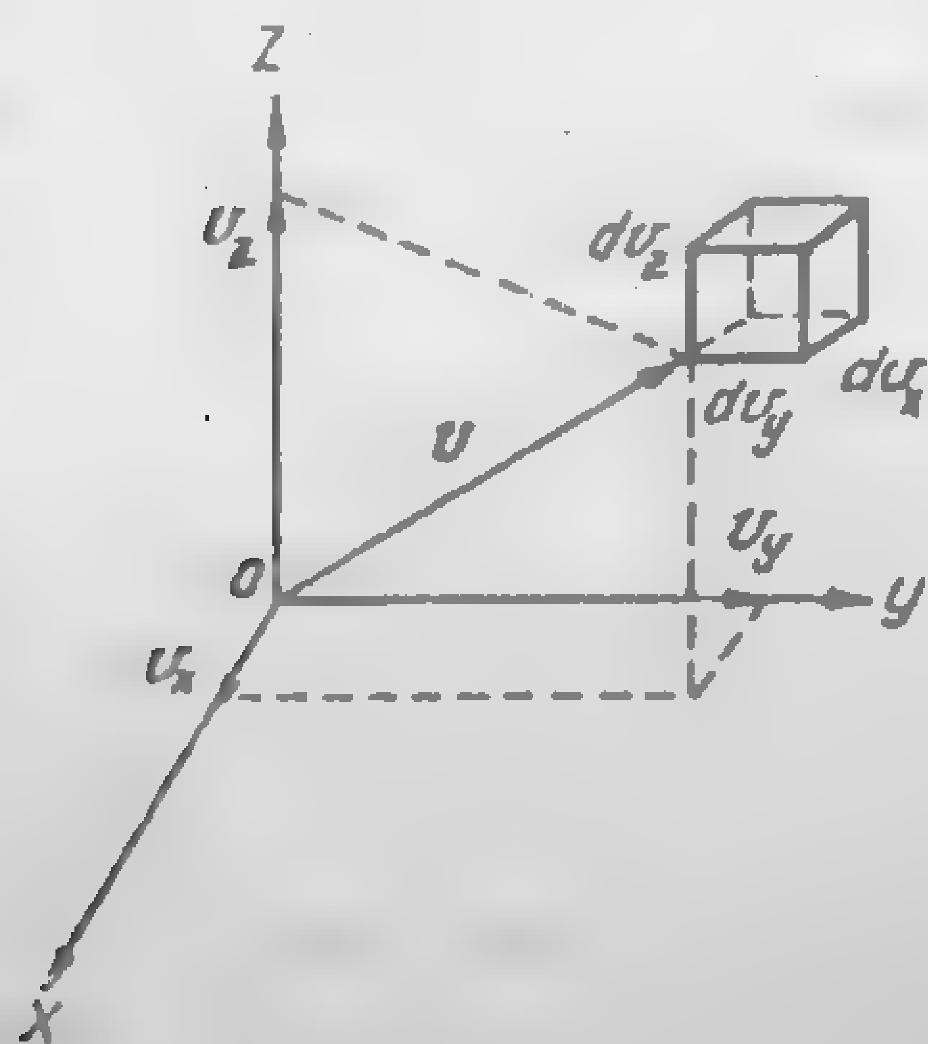
У заключэнне трэба адзначыць, што сфармуляваныя вышэй газавыя законы і раўнанне Мендзялеева—Клапейрона дастаткова добра апісваюць паводзіны ўсіх газаў пры малых ціcках і не надта нізкіх тэмпературах. Чым больш разрэджаны газ, тым ён бліжэй да ідэальнага.

Законы для ідэальных газаў можна прымяняць, такім чынам, да досыць разрэджанага газу. Атмасфернае паветра пры нармальных умовах мала чым адрозніваецца ад ідэальнага газу. Таму формулы, выведзеныя для ідэальнага газу, можна выкарыстоўваць для атмасфернага паветра без істотных памылак.

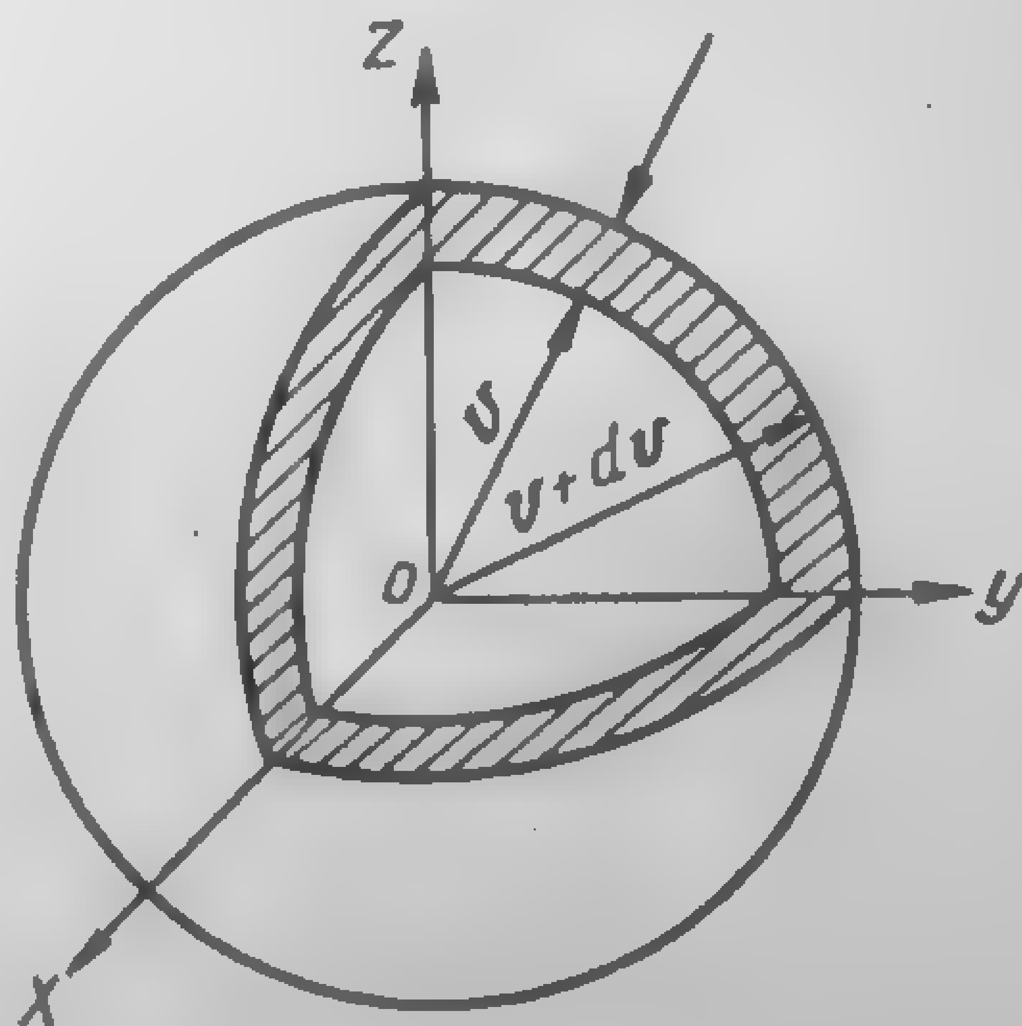
2.6. Размеркаванне малекул па хуткасцях

Пры вывядзенні асноўнага раўнання малекулярна-кінетычнай тэорыі (2.8) мы адзначалі, што малекулы рухаюцца з рознымі хуткасцямі. Сапраўды, хуткасць кожнай малекулы пры сутыкненні мянясцца. Яна можа ўзрастаць і змяншацца. Малекулы, хуткасці якіх вельмі вялікія і вельмі малыя ў параўнанні з сярэднім значэннем v , сустракаюцца рэдка. Але, згодна з малекулярна-кінетычнай тэорыяй, як бы не мяняліся хуткасці малекул пры сутыкненнях, іх сярэдняя хуткасць застаецца пастаяннай для дадзенай масы пры T = const. Гэта тлумачыцца тым, што ў газе, які знаходзіцца ў стане раўнавагі, устанаўліваецца пэўным чынам стацыянарнае размеркаванне малекул па хуткасцях. Гэта размеркаванне, якое не залежыць ад вонкавых сіл, выражаецца законам Максвела. Гэты закон з'яўляецца статыстычным. Ён вызначае колькасць малекул, якія маюць хуткасці, што ляжаць у некаторым інтэрвале паблізу зададзенай хуткасці. Лік розных значэнняў хуткасці бясконца вялікі, колькасць жа малекул канечная. Таму імавернасць таго, што якая-небудзь малекула будзе мець строга пэўную хуткасць, роўная нулю.

Перш чым сфармуляваць закон размеркавання малекул па хуткасцях, трэба ўстанавіць спосаб падліку малекул, якія маюць пэўныя хуткасці. Для гэтага Дж. К. Максвелам было ўведзена паняцце *прасторы хуткасцей* (рыс. 2.7). Пункт у гэтай прасторы адпавядае адной



Рыс. 2.7.



Рыс. 2.8.

малекуле з пэўнай хуткасцю v. Колькасць малекул, якія маюць хуткасці ад v да $v + dv$, роўная колькасці пунктаў у шаравым слоі, абмежаваным паверхнямі радыусамі

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}\ ;\ v + dv =$$

$$= \sqrt{(v_x + dv_x)^2 + (v_y + dv_y)^2 + (v_z + dv_z)^2}\ .$$

Абазначым колькасць малекул з хуткасцямі ад v да $v + dv$ праз dn_v , атрымаем

$$dn_v = n_1(v)\, dv\ , \tag{2.31}$$

дзе $n_1\ (v)$ — колькасць малекул у адзінкавым інтэрвале хуткасцей ад v да $v + 1$.

Абазначым колькасць малекул у адзінкавым аб'ёме ізатропнай прасторы хуткасцей праз $n(v)$. Тады (рыс. 2.8)

$$dn_v = n(v) 4\pi v^2 dv. \tag{2.32}$$

З раўнанняў (2.31) і (2.32) вынікае

$$n_1(v) = 4\pi v^2 n(v)\ . \tag{2.33}$$

У формуле (2.32) велічыню $dn_v\ /(ndv)$ абазначым праз $f(v)$ і назавём яе *нармаванай функцыяй* размеркавання малекул па хуткасцях. Для яе вызначэння разгледзім дзве ўласцівасці гэтага размеркавання. Першай уласцівасцю з'яўляецца ізатропнасць. Велічыня $n(v)$ характарызуецца абсалютнай велічынёй хуткасці, а не значэннямі асобных кампанентаў. Такім чынам, для размеркавання малекул па хуткасцях істотная энергія гэтых малекул. Таму замест велічыні $n(v)$ можна выкарыстаць $n(E)$, дзе $E = m_0\ v^2\ /2$ — кінетычная энергія малекулы.

Другая ўласцівасць заключаецца ў тым, што размеркаванне малекул па хуткасцях павінна быць стацыянарным, г. зн. не мяняцца ў часе.

Абапіраючыся на гэтыя ўласцівасці, выведзем закон размеркавання малекул па хуткасцях. Няхай у сутыкненні ўдзельнічаюць малекулы з энергіямі E_1 і E_2 . Паводле закону захавання энергіі (сутыкненні малекул абсалютна пругкія)

$$E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2\ , \tag{2.34}$$

дзе E'_1 і E'_2 — энергіі малекул пасля сутыкнення. Колькасць сутыкненняў малекул прапарцыйная здабытку $n(E_1)$ і $n(E_2)$.

Калі сума энергій (2.34) будзе пастаяннай, тады здабытак

$$n(E_1)\, n(E_2) = n(E'_1)\, n(E'_2) \tag{2.35}$$

таксама будзе пастаянным, а размеркаванне малекул стацыянарным.

Функцыю $n(E)$, згодна з раўнаннямі (2.35) і (2.34), можна запісаць

$$n(v) = a \exp(-\frac{E}{\theta}), \tag{2.36}$$

дзе a і θ — пастаянныя велічыні.

Функцыя (2.36) і з'яўляецца шукаемай функцыяй размеркавання малекул па хуткасцях. Падставім у (2.33) замест $n(v)$ значэнне з формулы (2.36):

$$n_1(v) = 4\pi a v^2 \exp(-\frac{m_0 v^2}{2\theta}). \tag{2.37}$$

Формула (2.31) з улікам (2.37) прыме выгляд

$$dn_v = 4\pi a v^2 \exp(-\frac{m_0 v^2}{2\theta})\, dv. \tag{2.38}$$

Знойдзем a і θ у раўнанні (2.38). Канстанту a можна вызначыць так, каб агульная колькасць пунктаў у прасторы хуткасцей была роўная колькасці малекул у адзінцы аб'ёму газу, г. зн. n.
Такім чынам,

$$n = \int_0^\infty dn_v = 4\pi a \int_0^\infty v^2 \exp(-\frac{m_0 v^2}{2\theta})\, dv. \tag{2.39}$$

Як вядома, інтэграл

$$\int_0^\infty x^2 \exp(-\alpha x^2)\, dx$$

з'яўляецца таблічным і роўны $\frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$. З улікам гэтага выраз (2.39) прыме выгляд

$$n = a\left(\frac{2\pi\theta}{m_0}\right)^{3/2} . \qquad (2.40)$$

З формулы (2.40) маем

$$a = n\left(\frac{m_0}{2\pi\theta}\right)^{3/2} . \qquad (2.41)$$

Знойдзем параметр θ. Для гэтага выкарыстаем сярэдняе значэнне квадрата хуткасці малекулы і выраз (2.38):

$$< v^2 > = \frac{1}{n}\int_0^\infty v^2 dn_v dv = \frac{4\pi}{n} a\int_0^\infty v^4 \exp(-\frac{m_0 v^2}{2\theta}) \, dv . \qquad (2.42)$$

Інтэграл тыпу

$$\int_0^\infty v^4 \exp(-\frac{m_0 v^2}{2\theta}) \, dv$$

з'яўляецца таблічным і роўны $\frac{3\sqrt{\pi}}{8}\left(\frac{2\theta}{m_0}\right)^{5/2}$. Такім чынам, з улікам значэнняў інтэграла і a, згодна з формулай (2.41), выраз (2.42) прыме выгляд

$$< v^2 > = \frac{3\theta}{m_0} . \qquad (2.43)$$

З другога боку, з асноўнага раўнання малекулярна-кінетычнай тэорыі газаў для энергіі (2.23)

$$< v^2 > = \frac{3kT}{m_0} . \qquad (2.44)$$

Супаставім правыя часткі раўнанняў (2.43) і (2.44), атрымаем

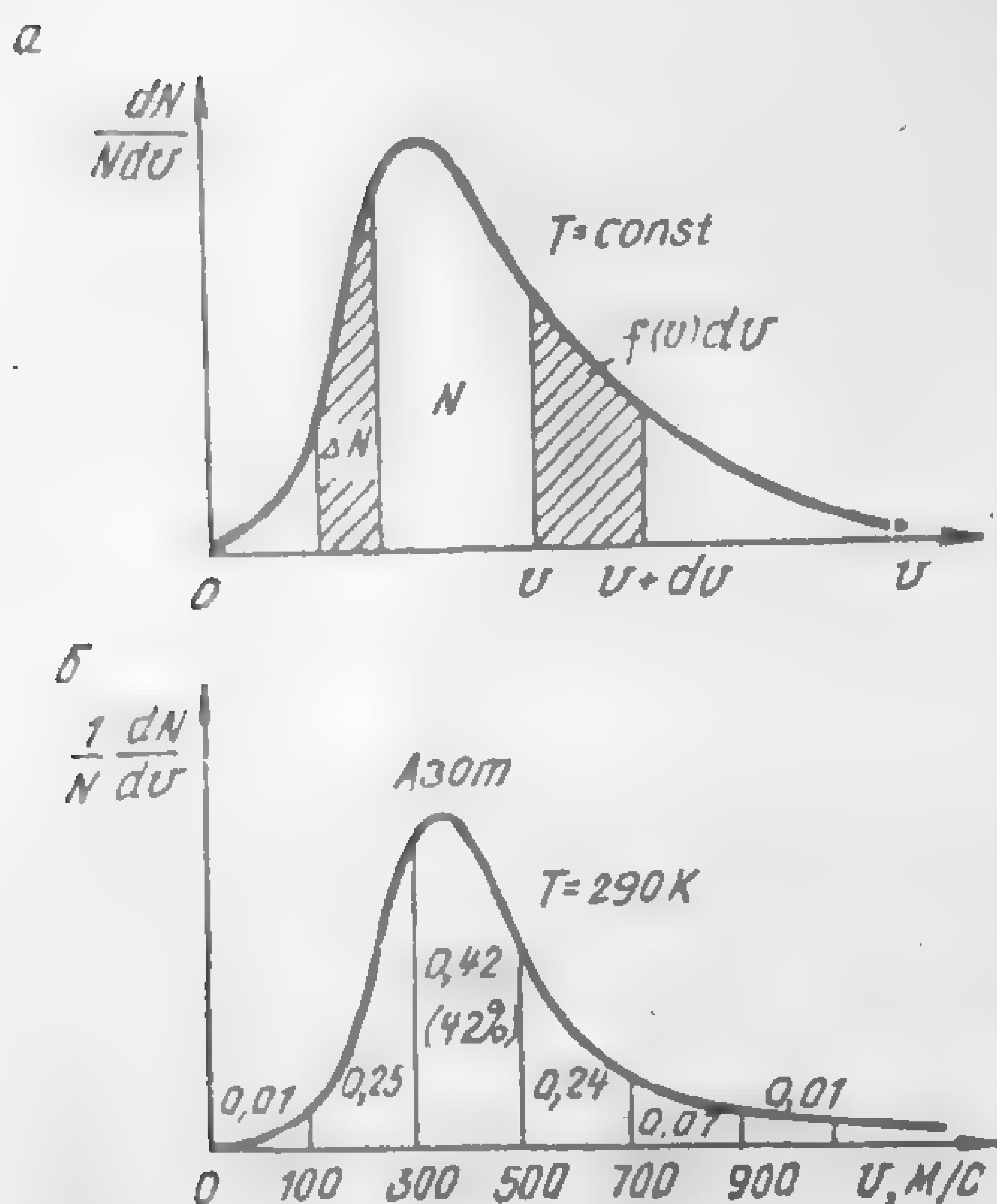
$$\theta = kT . \qquad (2.45)$$

Падставім у формулу (2.38) замест a значэнне з (2.41) і θ з (2.45). Атрымаем канчатковы запіс закону размеркавання Максвела па хуткасцях:

$$dn_v = 4\pi n \left(\frac{m_0}{2\pi k T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2 k T}\right) dv . \qquad (2.46)$$

Формула (2.46) з'яўляецца фундаментальнай у малекулярна-кінетычнай тэорыі газападобнага і вадкага станаў рэчыва. Статыстычнаму размеркаванню малекул па хуткасцях можна надаць большую нагляднасць, калі пабудаваць так званую крывую размеркавання (рыс. 2.9, *а*). Па восі абсцыс адкладваецца хуткасць v, якая характарызуе размеркаванне, а па восі ардынат — функцыя $f(v) = dn_v / ndv$.

Карыстаючыся крывой размеркавання Максвела (рыс. 2.9, *а*), можна графічна знайсці адносную колькасць малекул $dn_v / n = f(v)dv$, якія ў зададзеным інтэрвале валодаюць хуткасцямі ад v да $v + dv$. Гэтая імавернасць роўная заштрыхаванай плошчы. На рыс. 2.9, *б* паказана крывая размеркавання малекул азоту па хуткасцях пры тэмпературы $T = 290$ K. Можна графічна вызначыць адносную колькасць малекул $dn/n = f(v)dv$, якія маюць хуткасці, што ляжаць у інтэрвале ад v да $v + dv$. Так, 1 % усіх малекул азоту мае хуткасці ад 0 да 100 м/с, 25 % — ад 100 да 300, 42 % — ад 300 да 500, 24 % — ад 500 да 700, 7 % — ад 700 да 900 і 1 % — вышэй за 900 м/с.



Рыс. 2.9.

Праходжанне крывой праз пачатак каардынат паказвае на адсутнасць у газе спакойных малекул. Паступовае набліжэнне крывой да восі абсцыс сведчыць аб тым, што малекулы з вельмі вялікімі хуткасцямі сустракаюцца ў газе тым радзей, чым большая іх хуткасць. Імавернасць таго, што ў газе сустрэнецца малекула, хуткасць якой бясконца вялікая, роўная нулю.

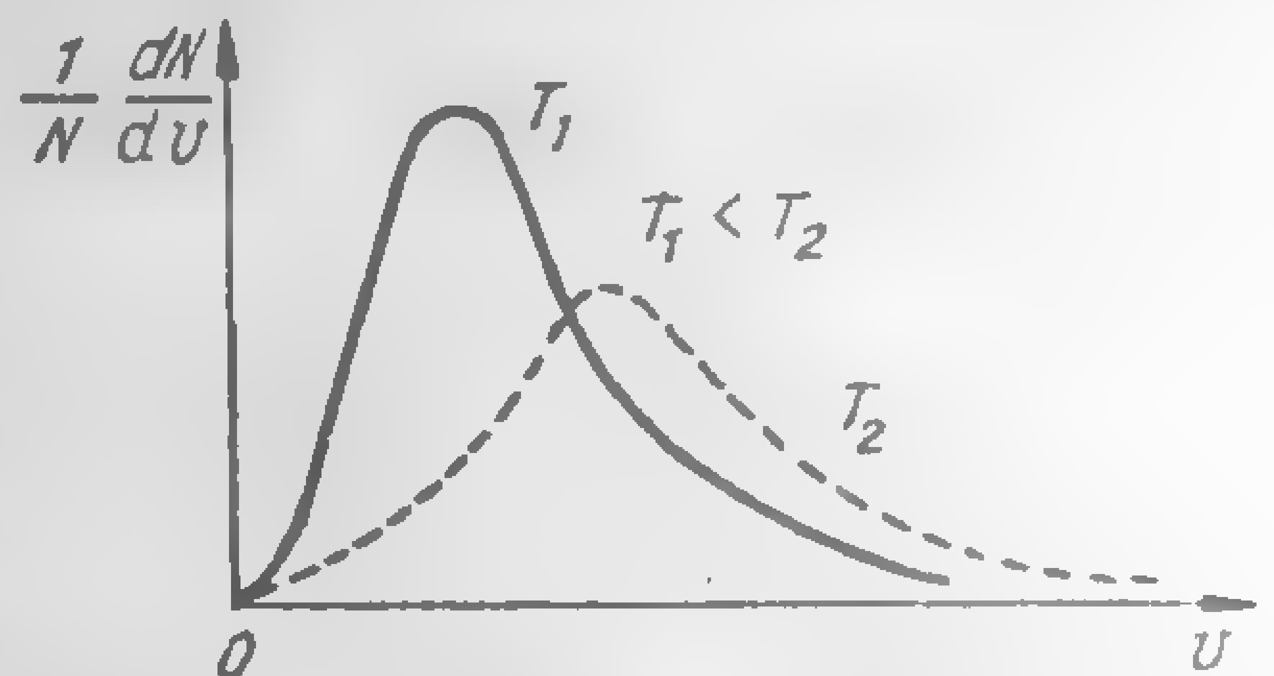
Крывая размеркавання малекул па хуткасцях асіметрычная: правая частка больш пакатая, чым левая. Плошча паміж правай часткай крывой размеркавання і воссю абсцыс большая, чым паміж левай і воссю абсцыс. А паколькі плошчы прапарцыйныя колькасці малекул, то гэта азначае, што ў газе больш «хуткіх» малекул, чым «павольных» у параўнанні з найбольш імавернай хуткасцю.

Згодна з формулай (2.46),

$$\int_0^{\infty} f(v)\,dv = 1\,. \qquad (2.47)$$

Геаметрычна інтэграл (2.47) паказваецца плошчай, абмежаванай графікамі функцыі размеркавання Максвела і воссю хуткасцей. Адпаведна імавернасць выяўлення малекулы ў інтэрвале хуткасцей ад 0 да ∞ роўная адзінцы.

З формулы (2.46) вынікае, што форма крывой размеркавання і яе размяшчэнне ў плоскасці каардынат dN/Ndv і v залежаць ад тэмпературы газу. Чым большая тэмпература, тым вышэй найбольш імаверная хуткасць. Паколькі пры гэтым агульная колькасць малекул, якая лікава роўная плошчы, абмежаванай крывой размеркавання і воссю абсцыс, не мяняецца, то максімальная ардыната крывой размеркавання змяншаецца. Уся крывая не толькі адхіляецца ўправа, але і размяшчаецца ніжэй, робіцца больш пакатай. Дзве крывыя размеркавання пры розных тэмпературах T_1 і T_2 ($T_2 > T_1$) паказаны на рыс. 2.10. Пры больш высокай тэмпературы размеркаванне малекул газу па хуткасцях выраўноўваецца.



Рыс. 2.10.

2.7. Хуткасці малекул

Як было сказана ў § 1.3, рух малекул газу з'яўляецца хаатычным. Усе малекулы маюць розныя хуткасці. Яны мяняюцца як па велічыні, так і па напрамку з прычыны сутыкненняў малекул адна з адной або са сценкамі пасудзіны. У выніку гэтага рух малекул нельга ахарактарызаваць нейкай адной хуткасцю. У сярэднім хуткасці і энергіі ўсіх малекул аднолькавыя. Аднак у кожны момант часу энергіі і хуткасці асобных малекул могуць значна адрозніваца ад сярэдняга значэння. Таму будзем выкарыстоўваць найбольш імаверную хуткасць v_l, сярэднюю квадратычную хуткасць $< v_{кв} >$ і сярэднюю арыфметычную хуткасць $< v >$.

Спачатку вызначым найбольш імаверную хуткасць. Яна адпавядае максімуму крывой размеркавання малекул па хуткасцях $f(v)$. Для знаходжання v_l трэба даследаваць на максімум функцыю (2.46) пры

T = const (узяць першую вытворную функцыі $f(v)$ па квадрату хуткасці і прыраўняць яе да нуля):

$$\frac{\partial f(v)}{\partial v^2} = 0; \; 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(e^{\frac{-m_0 v^2}{2kT}} - \frac{m_0 v^2}{2kT} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}\right) = 0;$$

$$v_i = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} . \qquad (2.48)$$

Такім чынам, найбольш імаверная хуткасць малекул залежыць ад тэмпературы газу і яго малярнай масы.

Пры дапамозе формулы (2.48) знаходзім найбольш імаверную энергію асобнай малекулы:

$$E_{0k} = \frac{1}{2} m_0 v_i^2 = kT .$$

Пры разліках выкарыстоўваюць сярэднюю квадратычную хуткасць малекул. Для яе вызначэння запішам асноўнае раўнанне малекулярна-кінетычнай тэорыі газаў (2.9) у выглядзе

$$pV_m = \frac{2}{3} N_A < \frac{m_0 v^2}{2} > . \qquad (2.49)$$

З раўнанняў (2.49) і (2.13) атрымаем

$$< v_{кв} > = \sqrt{\frac{3RT}{m_0 N_A}} , \qquad (2.50)$$

дзе $m_0 N_A = M$ — малярная маса газу. Тады формула (2.50) прыме выгляд

$$< v_{кв} > = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} , \qquad (2.51)$$

дзе k — пастаянная Больцмана.

Па формуле (2.51) можна знайсці $< v_{кв} >$ у любым стане ідэальнага газу. Калі выкарыстаць гэтую формулу для паветра, то пры нармальных

умовах $< v_{кв} >$ = 485 м/с. Пры роўных вонкавых умовах найбольшую сярэднюю квадратычную хуткасць мае вадарод, а найменшую — вуглякіслы газ.

Акрамя найбольш імавернай (2.48) і сярэдняй квадратычный (2.51) хуткасцей малекул газу, часам выкарыстоўваюць сярэднюю арыфметычную хуткасць $< v >$ паступальнага руху малекул ідэальнага газу. Яе можна падлічыць, зыходзячы з закону размеркавання малекул па хуткасцях. Асіметрыя крывой размеркавання малекул па хуткасцях азначае, што найбольш імаверная хуткасць не роўная сярэдняй арыфметычнай усіх хуткасцей.

Знойдзем сярэднюю арыфметычную хуткасць $< v >$. Няхай ΔN_1 — колькасць малекул, хуткасці якіх ляжаць у інтэрвале ад v_1 да $v_1 + \Delta v_1$; ΔN_2 — колькасць малекул ад v_2 да $v_2 + \Delta v_2$; ...; ΔN_n — ад v_n да $v_n + \Delta v_n$. Тады сярэдняя арыфметычная хуткасць

$$< v > = \frac{v_1\Delta N_1 + v_2\Delta N_2 + \ldots + v_n\Delta N_n}{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \ldots + \Delta N_n} = \frac{1}{N}\sum_{i=0}^{i=n} v_i\Delta N_i\,, \quad (2.52)$$

дзе N — агульная колькасць малекул.

Пры пераходзе да ліміту выразу (2.52) атрымаем

$$< v > = \frac{1}{N}\int_0^\infty v\,dN\,. \quad (2.53)$$

Выкарыстаем функцыю (2.46) і перапішам раўнанне (2.53):

$$< v > = 4\pi\left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right)dv\,. \quad (2.54)$$

Інтэграл у выразе (2.54) можна вылічыць па табліцах інтэгралаў ці праінтэграваць яго па частках. Тады

$$< v > = 4\pi\left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2}\left(\frac{2k^2T^2}{m_0}\right) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\,. \quad (2.55)$$

У выніку атрымліваем

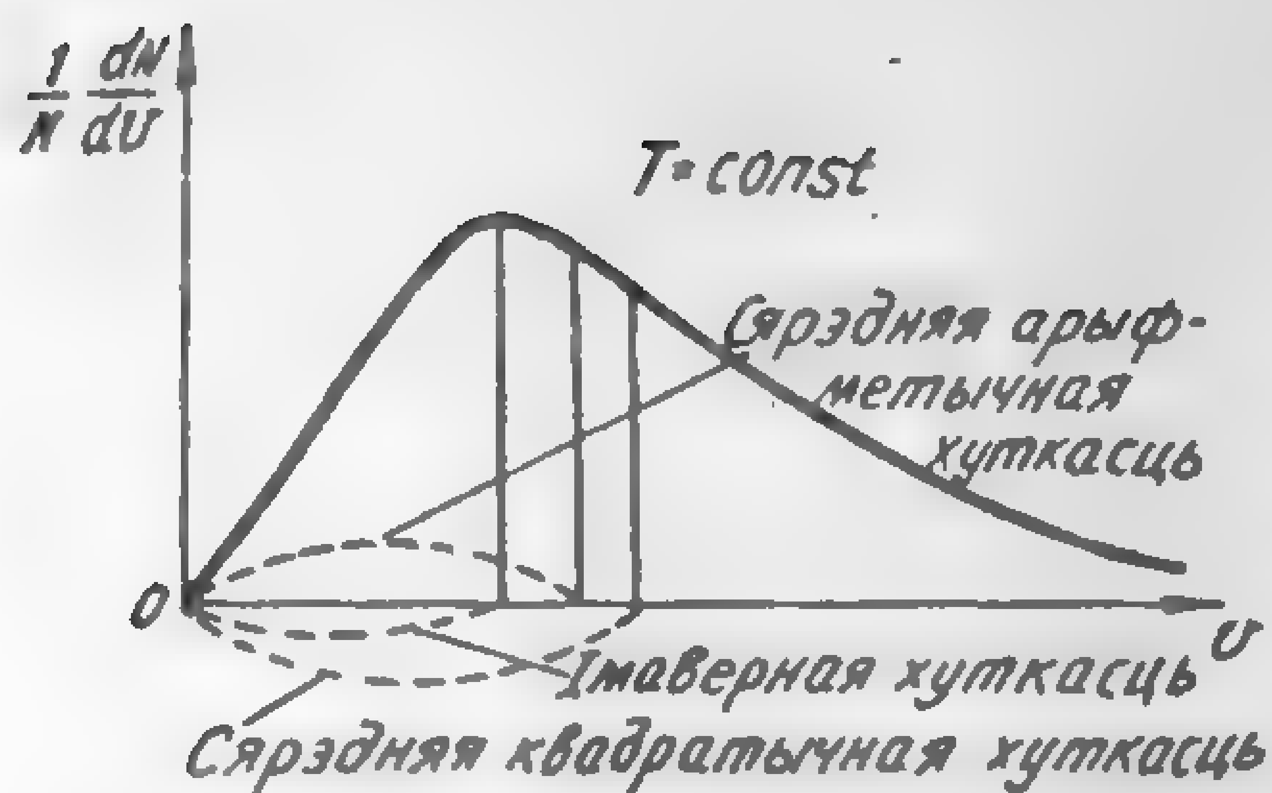
$$v_l = \sqrt{2\frac{kT}{m_0}} \approx 1,41\sqrt{\frac{kT}{m_0}}\,; \qquad (2.56)$$

$$< v > = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\, m_0}} \approx 1,60\sqrt{\frac{kT}{m_0}}\,; \qquad (2.57)$$

$$< v_{кв} > = \sqrt{3\frac{kT}{m_0}} \approx 1,73\sqrt{\frac{kT}{m_0}}\,. \qquad (2.58)$$

З выразаў (2.56) — (2.58) вынікае

$$< v_{кв} > \approx 1,1 < v > \approx 1,223\, v_l.$$



Рыс. 2.11.

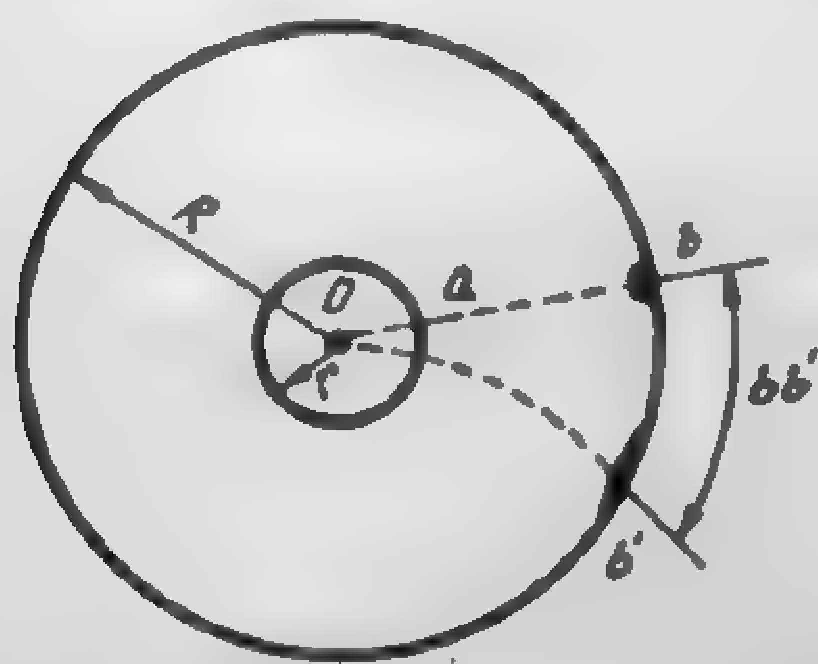
Такім чынам, паміж хуткасцямі — найбольш імавернай, сярэдняй квадратычнай і сярэдняй арыфметычнай — існуе судачыненне:

$$< v_{кв} > \; > \; < v > \; > \; v_l\,.$$

Усе значэнні хуткасцей паказаны на рыс. 2.11.

2.8. Доследная праверка размеркавання малекул па хуткасцях. Дослед Штэрна

Нямецкі вучоны О. Штэрн у 1920 г. вымераў хуткасць малекул серабра і тым самым даказаў справядлівасць закону размеркавання малекул па хуткасцях, устаноўленага Дж. К. Максвелам. Прылада, якая выкарыстоўвалася для гэтай мэты, складалася з двух кааксіяльных цыліндраў. На рыс. 2.12 паказана сячэнне прылады плоскасцю, перпендыкулярнай восі цыліндраў.



Рыс. 2.12.

Па восі прылады нацягваўся плацінавы дрот *O*, пакрыты серабром. Пры награванні электрычным токам да тэмпературы прыкладна 1200 °C з яго паверхні выпараліся атамы серабра, якія рухаліся па радыяльных напрамках. Каб яны не адхіляліся ў выніку сутыкненняў з малекуламі паветра, з прылады адпампоўвалася паветра

да максімальна магчымай ступені разрэджанасці (вакуум $133 \cdot 10^{-5}$ Па). Унутраны цыліндр меў вузкую шчыліну a, паралельную дроту. Атамы серабра, якія праходзілі праз шчыліну вузкім пучком, ляцелі па прамалінейных траекторыях да сценкі вялікага цыліндра і асядалі на ўнутранай сценцы, утвараючы вузкую сярэбраную палоску b. Калі абодва цыліндры прыводзіліся ў шпаркае вярчэнне па гадзіннікавай стрэлцы (45 аб/с), сярэбраная палоска перамяшчалася ў становішча b'. Гэта можна растлумачыць тым, што пакуль атамы серабра пралялі за час Δt шлях $ab = R - r$ (дзе R і r — радыусы вонкавага і ўнутранага цыліндраў адпаведна), цыліндры паспявалі за гэты ж час павярнуцца на вугал $\Delta\varphi$. Дуга bb' роўная

$$bb' = R\,\Delta\varphi = R\,\omega\,\Delta t. \qquad (2.59)$$

За час Δt атамы серабра пралятаюць з хуткасцю v шлях $R - r$, г.зн.

$$R - r = v\,\Delta t. \qquad (2.60)$$

Выключым час Δt з роўнасцей (2.59) і (2.60) і вызначым хуткасць руху атамаў серабра:

$$v = \frac{R\,\omega\,(R - r)}{bb'}. \qquad (2.61)$$

Формула (2.61) дае магчымасць знайсці хуткасць v доследным шляхам. Для гэтага неабходна вымераць адлегласць bb' паміж сярэдзінай палоскі b і месцам найбольшай канцэнтрацыі серабра ў палосцы b'. Трэба адзначыць, што шырыня палоскі b' большая за шырыню палоскі b, пры гэтым краі палоскі b' больш размытыя. Гэта гаворыць пра тое, што атамы серабра рухаюцца з рознымі хуткасцямі. У выніку шматлікіх доследаў выявілася, што пры тэмпературы 1200 °С (тэмпература плаўлення серабра) найбольш імаверная хуткасць мае значэнне 643—672 м/с. Паводле формулы (2.48), найбольш імаверная хуткасць $v_i = 476$ м/с гаворыць пра вельмі добрае супадзенне доследных вынікаў з тэарэтычнымі.

Разам з тым дослед Штэрна мае і недахопы. Па-першае, атамы ў пучку рухаюцца не хаатычна, а ў пэўным напрамку. Па-другое, хуткасць атамаў вызначаецца не ў газе, а ў пучку, які ўзнікае пры праходжанні атамаў праз вузкую шчыліну. У гэтым пучку хуткіх атамаў больш, чым у газе, таму што хуткія атамы часцей праходзяць праз вузкую шчыліну, чым павольныя. У той час жа вядома, што закон размеркавання малекул па хуткасцях справядлівы для беспарадкавага руху.

2.9. Газ у сілавым полі. Бараметрычная формула

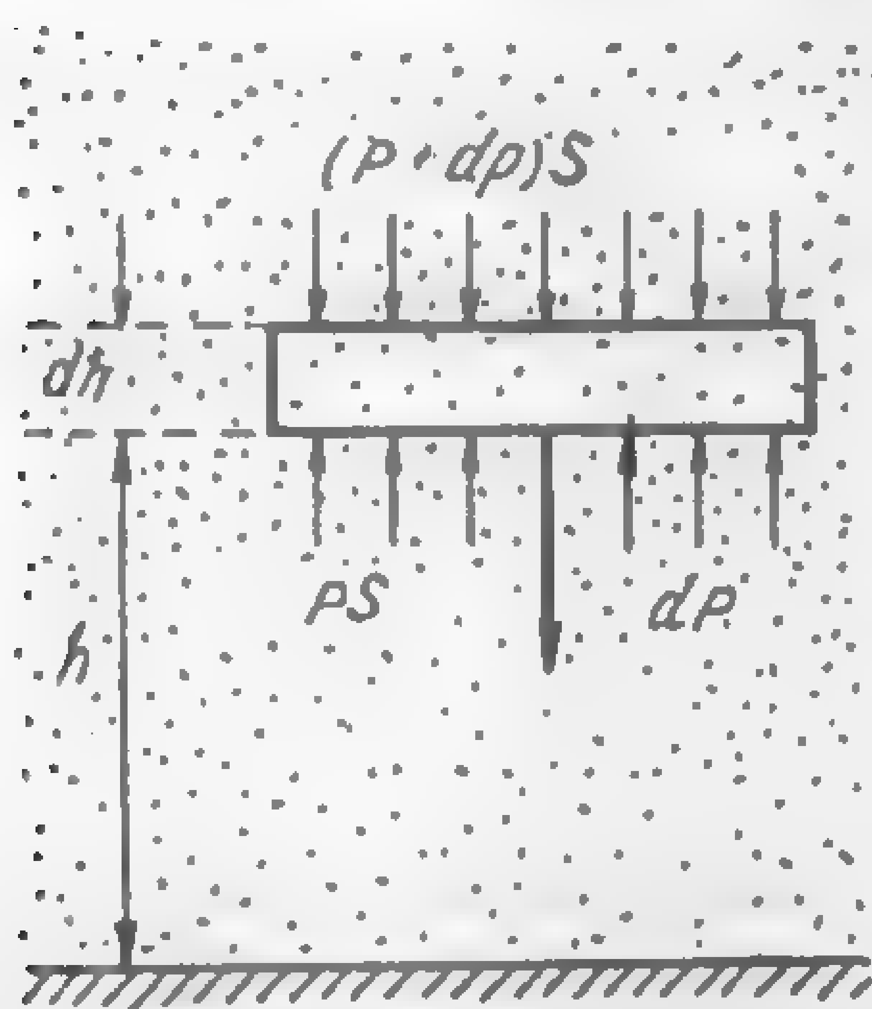
Пры раўнаважным стане газу хаатычны рух малекул і дзеянне на іх сілы цяжару прыводзяць да таго, што газ раўнамерна размяркоўвасцца па ўсім дадзеным аб'ёме. Аднак калі газ знаходзіцца ў полі дзеяння вонкавых сіл, то размеркаванне яго малекул можа быць і нераўнамерным.

Пры вывядзенні формулы, якая ўстанаўлівае залежнасць атмасфернага ціску p ад вышыні h, зробім наступныя дапушчэнні:

1) паскарэнне сілы цяжару g пастаяннае і не залежыць ад вышыні;

2) паветра можна лічыць ідэальным газам з малярнай масай M = = 0,029 кг/моль, паколькі ціск і шчыльнасць паветра нават ля самай паверхні Зямлі невялікія;

3) тэмпература паветра — пастаянная (T = const). (У сапраўднасці тэмпература паветра змяншаецца з павелічэннем вышыні.)



Рыс. 2.13.

Разгледзім газ, які знаходзіцца пад уздзеяннем сілы зямнога прыцяжэння. Вылучым мысленна невялікі элемент аб'ёму газу на вышыні h, які мае выгляд плоскапаралельнай пласціны плошчай S і бясконца малой таўшчыні dh (рыс. 2.13). Няхай ціск, які дзейнічае ўверх на ніжнюю паверхню элемента (на вышыні h), роўны p; тады ціск, які дзейнічае ўніз на верхнюю паверхню (на вышыні $h + dh$), можна абазначыць $p + dp$. Такім чынам, на выбраны элемент аб'ёму газ ціснс ўверх з сілай pS і ўніз з сілай $(p + dp)S$. Акрамя гэтага, у вертыкальным напрамку дзейнічае сіла цяжару

$$dP = (dm)g = \rho\, gdV = \rho\, gSdh\,,$$

дзе ρ — шчыльнасць газу на ўзроўні h, g — паскарэнне сілы цяжару.

Паколькі dh малое, шчыльнасць газу ў межах гэтага пласта можа лічыцца пастаяннай. У выніку таго, што газ спакойны, элемент аб'ёму яго знаходзіцца ў раўнавазе. Таму рэзультатыўная ўсіх сіл, што дзейнічаюць на элемент аб'ёму газу, роўная нулю:

$$pS - (p + dp)S - \rho\, g\, S\, dh = 0$$

або

$$dp = -\rho\, gdh\,. \qquad (2.62)$$

Замест ρ падставім яго значэнне згодна з выразам (2.14). Атрымаем

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT}\,dh\,. \qquad (2.63)$$

Праінтэгруем раўнанне (2.63) ад h_0 да h і ад p_0 да p:

$$\int_{p_0}^{p}\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT}\int_{h_0}^{h} dh\,.$$

Тады

$$p = p_0 e^{-\frac{Mg}{RT}(h-h_0)}\,; \qquad (2.64)$$

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 g}{kT}(h-h_0)}\,. \qquad (2.65)$$

Формулы (2.64) і (2.65) справядлівыя для невялікіх вышынь ($h \ll R_з$, дзе $R_з$ — радыус Зямлі). Для вялікіх вышынь патэнцыяльная энергія малекул у полі прыцяжэння Зямлі

$$E_p = Gmm_0\left(-\frac{1}{R_з+h} + \frac{1}{R_з}\right) = \frac{Gmm_0}{R_з}\left(1-\frac{R_з}{R_з+h}\right), \qquad (2.66)$$

дзе m — маса Зямлі; G — гравітацыйная пастаянная.

Дапусцім, што тэмпература паветра з вышынёй не мяняецца. Памножым лічнік і назоўнік паказчыка экспаненты формулы (2.65) на n_0 (n_0 — канцэнтрацыя малекул на вышыні h_0). З улікам $n_0 kT = p_0$ і $n_0 m_0 = \rho_0$ ціск паветра на вышыні прыкладна да 100 км разлічваецца па формуле

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\rho_0 g (h-h_0)}{p_0}\right). \qquad (2.67)$$

Калі ціск ля паверхні Зямлі $p_0 = p_н = 101{,}325$ кПа і тэмпература паветра на любой вышыні 0°C, то з формулы (2.67) маем

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{h}{7{,}99}\right), \qquad (2.68)$$

дзе вышыня h вымяраецца ў кіламетрах, а ціск p — у кілапаскалях.

Формулы (2.64) (2.65), (2.67) і (2.68) называюцца бараметрычнымі формуламі Лапласа. Мы знайшлі, што ціск паветра экспаненцыйна

змяншаецца з вышынёй. Гэта змяншэнне адбываецца хутчэй пры нізкіх тэмпературах і для газаў з большай малярнай масай. Але нават на адной і той жа вышыні ціск можа змяняцца ў залежнасці ад надвор'я. У сярэднім ціск атмасферы на ўзроўні мора складае 101,325 кПа. Гэта значэнне нярэдка выкарыстоўваецца ў якасці самастойнай адзінкі ціску — атмасферы.

Пры дасканальных вылічэннях атмасфернага ціску трэба ўлічваць паніжэнне тэмпературы паветра па меры павелічэння вышыні. Пры $p_н$ = 101,325 кПа і $t = 15$ ° С для вышынь да 11 000 км карыстаюцца міжнароднай формулай

$$p = 101{,}3\,(1 - \frac{6{,}5h}{288})^{5{,}255},$$

дзе ціск p вымяраецца ў кілапаскалях, вышыня h — у кіламетрах.

Для вызначэння вышыні ў авіяцыі і аэранаўтыцы шырока выкарыстоўваюць формулу (2.64). Пасля лагарыфмавання яе атрымаем

$$h - h_0 = \frac{RT}{Mg} \ln \frac{p_0}{p} \qquad (2.69)$$

або пры $p_0 = p_н = 101{,}325$ кПа і $t = 0$ °С

$$h = \frac{78{,}2}{g} \ln \frac{p_0}{p}, \qquad (2.70)$$

дзе h вызначаецца ў кіламетрах.

2.10. Закон размеркавання Больцмана

Закон Максвела вызначае размеркаванне малекул па хуткасцях і разглядаецца для выпадку ідэальнага газу, калі кінетычная энергія малекул характарызуецца толькі рухам цэнтра масы малекулы. У агульным выпадку кінетычная энергія паступальнага руху цэнтра мас з'яўляецца толькі часткай кінетычнай энергіі малекулы. Акрамя яе, малекулы могуць валодаць кінетычнымі энергіямі вярчальнага і хістальнага руху. Пры высокіх тэмпературах магчымы таксама змены электроннай канфігурацыі атамаў. Таму неабходна ведаць таксама размеркаванне малекул па розных станах (вярчальным, хістальным і ўзбуджаным). Л. Больцман паказаў, што такое размеркаванне малекул цалкам вызначаецца энергіяй, якая адпавядае кожнаму стану. Пад

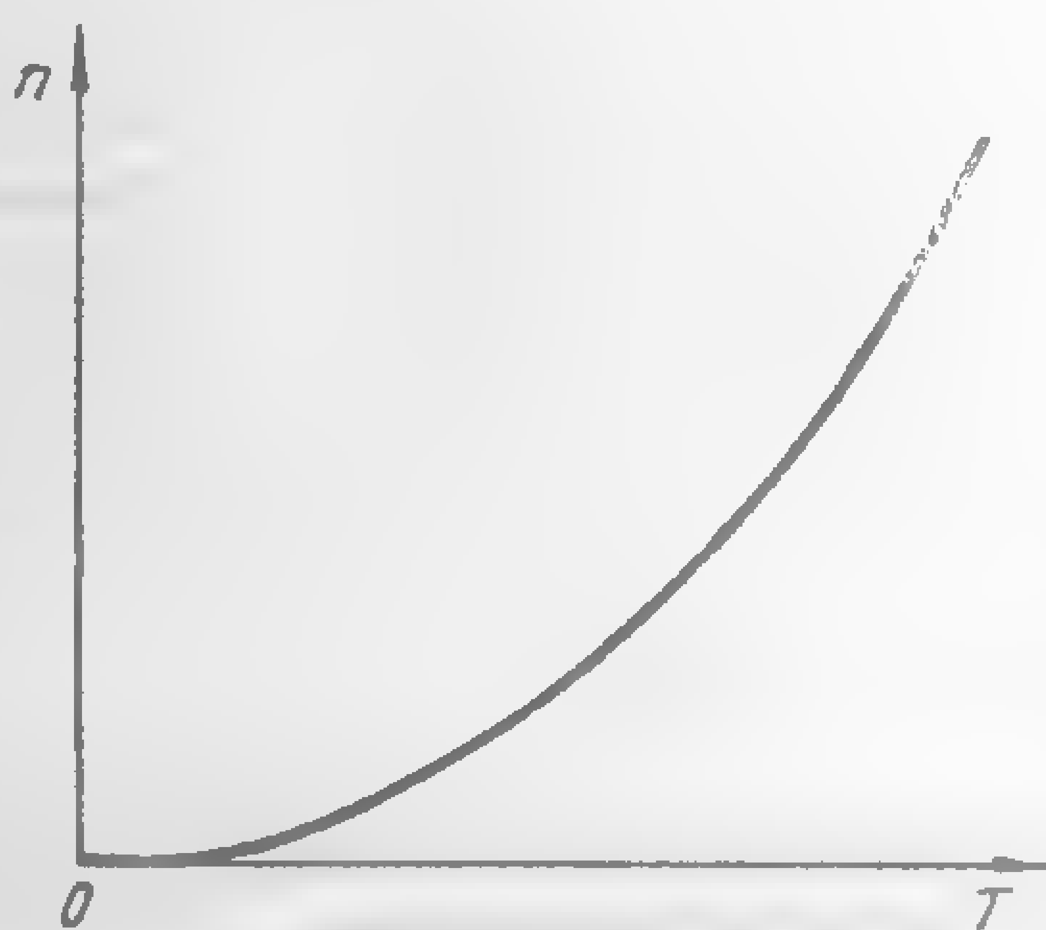
энергіяй, якая характарызуе дадзены стан, разумеецца поўная энергія малекул.

Для вывядзення закону размеркавання Больцмана выкарыстаем бараметрычную формулу Лапласа (2.65). З яе можна атрымаць судачыненне паміж канцэнтрацыямі газу на рознай вышыні. Для гэтага падставім у формулу (2.65) у адпаведнасці з (2.17) замест p выраз nkT, а p_0 заменім $n_0\ kT$. Скарацім потым абедзве часткі роўнасці на kT і атрымаем формулу

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 g (h - h_0)}{kT}\right), \qquad (2.71)$$

дзе n — канцэнтрацыя малекул на вышыні h ; n_0 — канцэнтрацыя малекул на вышыні h_0 .

З формулы (2.71) вынікае, што $n \to 0$ пры $T \to 0$ (рыс. 2.14), г. зн. што пры абсалютным нулі ўсе малекулы паветра размясціліся б на паверхні Зямлі. Калі $n \to n_0$ пры $T \to \infty$, то малекулы газа павінны былі б імкнуцца раўнамерна размеркавацца па вышыні.



Рыс. 2.14.

У сапраўднасці на размеркаванне малекул паветра па вышыні аказваюць уплыў дзве ўзаемна супрацьлеглыя тэндэнцыі: па-першае, цеплавы рух, які характарызуецца велічынёй kT, імкнецца раўнамерна размеркаваць малекулы газу па ўсёй вышыні; па-другое, пад уздзеяннем сілы цяжару mg малекулы паветра імкнуцца ўніз да паверхні Зямлі.

Выраз $m_0\ g\ (h - h_0\ )$ у раўнанні (2.71) уяўляе сабой змяненне патэнцыяльнай энергіі малекулы газу пры пераходзе яе з узроўню $h\ _0$ на ўзровень h , г. зн. $E_p - E_{p_0} = \Delta E$. З улікам гэтага формула (2.71) прыме выгляд

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_p - E_{p_0}}{kT}\right); \qquad (2.72)$$

дзе n — канцэнтрацыя малекул у месцы, дзе патэнцыяльная энергія малекулы E_p , n_0 — канцэнтрацыя малекул у месцы, дзе патэнцыяльная энергія малекулы E_{p_0} .

Формулу (2.72) называюць законам Больцмана, а апісанае ім размеркаванне малекул па значэннях патэнцыяльнай энергіі — размер-

каваннем Больцмана. З формулы (2.72) вынікае: 1) пры нязменнай тэмпературы T канцэнтрацыя n узрастае з паніжэннем E_p ; 2) розніца паміж канцэнтрацыямі часцінак згладжваецца ў дзвюх абласцях пры пэўным значэнні $E_p - E_{p_0}$ з павелічэннем тэмпературы.

Калі $E_{p_0} = 0$, то

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right) . \tag{2.73}$$

Л. Больцман даказаў, што размеркаванне (2.72) справядлівае не толькі для поля сіл зямнога прыцягнення, але і для любога другога поля патэнцыяльных сіл.

Згодна з формуламі (2.72) і (2.73), чым цяжэйшы газ, тым хутчэй з вышынёй змяншаецца яго канцэнтрацыя. Таму атмасфера па меры павелічэння вышыні ўсё больш узбагачаецца лёгкімі газамі. Напрыклад, канцэнтрацыя кіслароду змяншаецца хутчэй, чым азоту. Атрыманыя вынікі справядлівыя для раўнаважнага стану атмасферы.

Для вялікіх вышынь патэнцыяльная энергія вызначаецца выразам (2.66). З улікам гэтага формула (2.73) набудзе выгляд

$$n = n_0 \exp\left(- \frac{G\, m\, m_0}{k\, T\, R_з}\right) . \tag{2.74}$$

З формулы (2.74) відаць, што атмасфера Зямлі не можа знаходзіцца цалкам у раўнаважным стане і што адбываецца беспрапыннае рассеянне атмасферы ў сусветную прастору. Гэтае рассеянне тым большае, чым меншая маса планеты і чым меншая маса малекулы.

Атмасфера Зямлі не мае выразнай верхняй мяжы. Знічкі можна бачыць на вышыні 130 км, а паўночнае ззянне на значна большай вышыні. Ніжні край яго знаходзіцца на вышыні прыкладна 100 км, верхні — на вышыні 800—1000 км. Канцэнтрацыя газу на вышыні 1000 км вельмі малая. Малекулы, якія рухаюцца з надзвычай вялікімі хуткасцямі, могуць пакінуць верхнія слаі атмасферы і паляцець у сусветную прастору. Такім чынам, паступова атмасферы нябесных цел павінны рассеяцца ў прасторы і знікнуць.

2.11. Размеркаванне Максвела—Больцмана

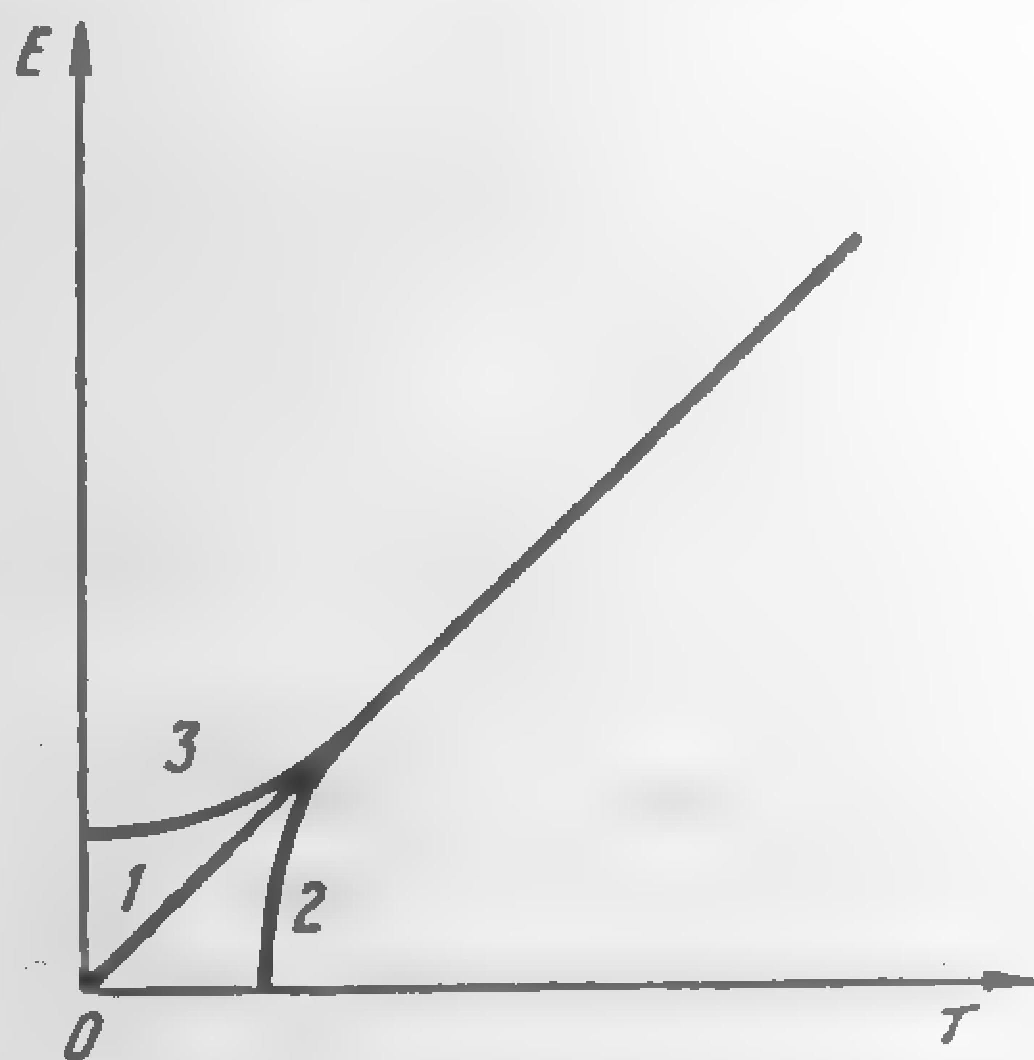
Размеркаванні Максвела (2.33) і Больцмана (2.73) можна аб'яднаць у закон Максвела—Больцмана. Для гэтага трэба ў формулу (2.33) падставіць значэнне n з раўнання (2.73). Згодна з законам Максвела—Больцмана, канцэнтрацыя малекул газу, скорасці якіх ляжаць у інтэрвале ад v да $v + dv$, у вонкавым сілавым полі роўная

$$dn_{E_p v} = 4\pi n_0 \left(\frac{m_0}{2\pi k T}\right)^{3/2} e^{-\frac{E_p - E_k}{kT}} v^2 dv, \qquad (2.75)$$

дзе n_0 — канцэнтрацыя малекул у месцы, дзе $E_{p_0} = 0$; $E_p + E_k = \Delta E$ — поўная энергія малекулы.

Закон Максвела—Больцмана можна выкарыстоўваць не толькі для малекул, але і для любых часцінак, паводзіны якіх падобныя да паводзін малекул ідэальнага газу. Рух малекул ідэальнага газу пры тэмпературах, блізкіх да абсалютнага нуля, адбываецца ўжо не па закону Максвела—Больцмана, а падпарадкоўваецца законам квантавай механікі.

Вобласць станаў, у якіх узнікаюць адхіленні ад закону Максвела—Больцмана, называюць *вобласцю выраджэння газу* (рыс. 2.15). У ёй энергія пастулальнага руху малекул не з'яўляецца лінейнай функцыяй тэмпературы, таму закон Максвела—Больцмана не выконваецца. Гэта тлумачыцца тым, што ў паводзінах малекул праяўляюцца квантавыя асаблівасці. У адных выпадках пастулальны рух малекул газу, які падпарадкоўваецца размеркаванню Бозе—Эйнштэйна *2*, будзе прыпынены раней, чым дасягнута тэмпература абсалютнага нуля. У іншых выпадках, наадварот, малекулы газу, якія падпарадкоўваюцца размеркаванню Фермі—Дзірака *3*, захоўваюць некаторую энергію пастулальнага руху малекул і пры абсалютным нулі. Гэта энергія называецца *нулявой*. З павышэннем тэмпературы квантавыя размеркаванні Бозе—Эйнштэйна *2* і Фермі—Дзірака *3* пераходзяць у размеркаванне Максвела—Больцмана *1*.



Рыс. 2.15.

2.12. Вызначэнне пастаяннай Авагадра

Вялікае значэнне для доказу справядлівасці малекулярна-кінетычнай тэорыі мелі доследы французскага фізіка Ж. Перэна. Асноўная ідэя яго доследаў заключалася ў тым, што законы малекулярна-кінетычнай тэорыі вызначаюць паводзіны не толькі атамаў і малекул, але і больш буйных часцінак. Размеркаванне іх у вадкасці па вышыні падпарадкоўваецца таму ж закону, што і размеркаванне малекул газу па вышыні. Гэтая выснова вельмі важная, таму

што яна дае магчымасць колькасна праверыць закон размеркавання малекул, г. зн. закон Больцмана (2.71).

Пастаянная Авагадра N_A з'яўляецца адной з важнейшых універсальных пастаянных малекулярна-кінетычнай тэорыі газаў. Для вымярэння яе існуе больш за 20 розных метадаў. Разгледзім два метады, якія прапанаваў Ж. Перэн.

Першы метад заснаваны на размеркаванні вельмі дробных цвёрдых часцінак, якія знаходзяцца ў вадкасці ў раўнаважным стане, па вышыні h у адпаведнасці з законам Больцмана (2.71):

$$n_2 = n_1 \exp [- N_A(m - m_в) g (h_2 - h_1) / (RT)] , \quad (2.76)$$

дзе n_2 і n_1 — колькасць часцінак у адзінцы аб'ёму адпаведна на вышыні h_2 і h_1 ; m — маса часцінак; $m_в$ — маса вадкасці ў аб'ёме часцінак; g — паскарэнне сілы цяжару, R — малярная газавая пастаянная; T — абсалютная тэмпература.

Пралагарыфмуем формулу (2.76) і атрымаем

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{N_A (m - m_в) g}{RT} (h_2 - h_1) . \quad (2.77)$$

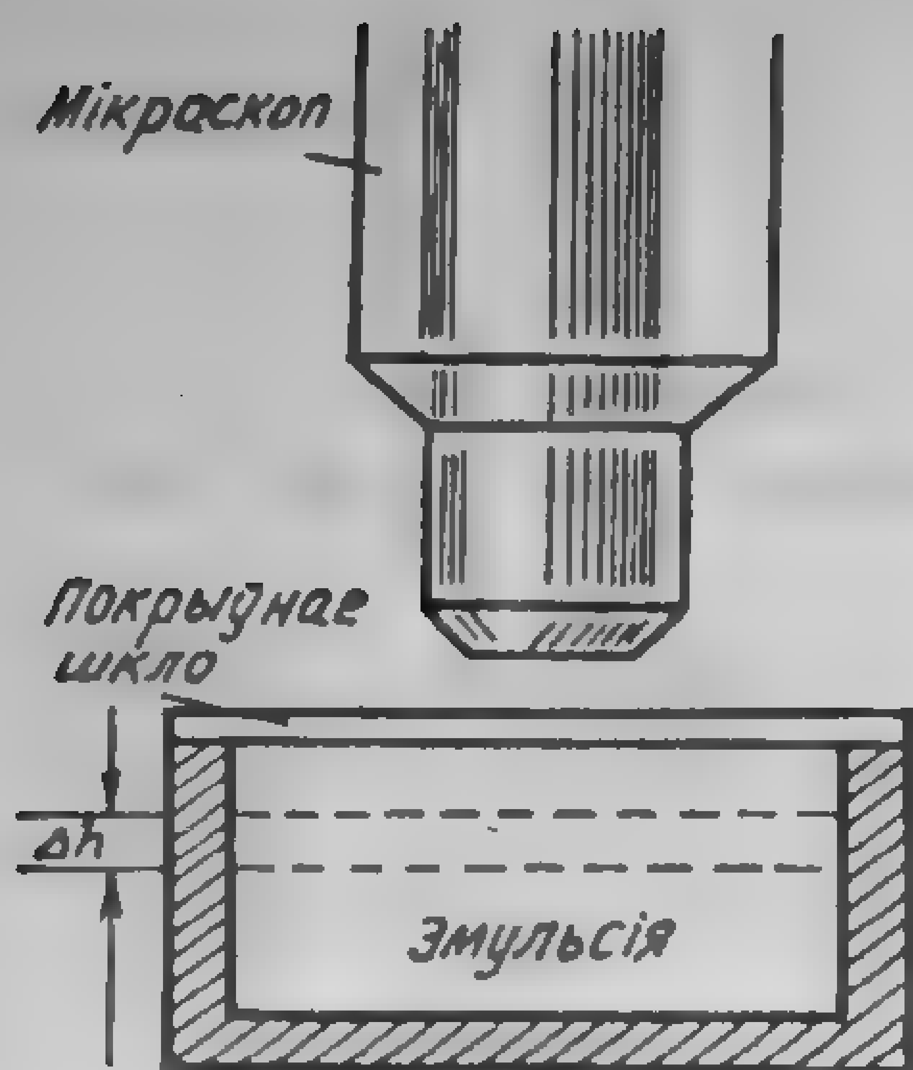
Для часцінак, якія маюць шарападобную форму, з формулы (2.77) можна знайсці пастаянную Авагадра

$$N_A = \frac{3RT \ln (n_1/n_2)}{4 \pi r^3 (\rho - \rho_в) g (h_2 - h_1)} , \quad (2.78)$$

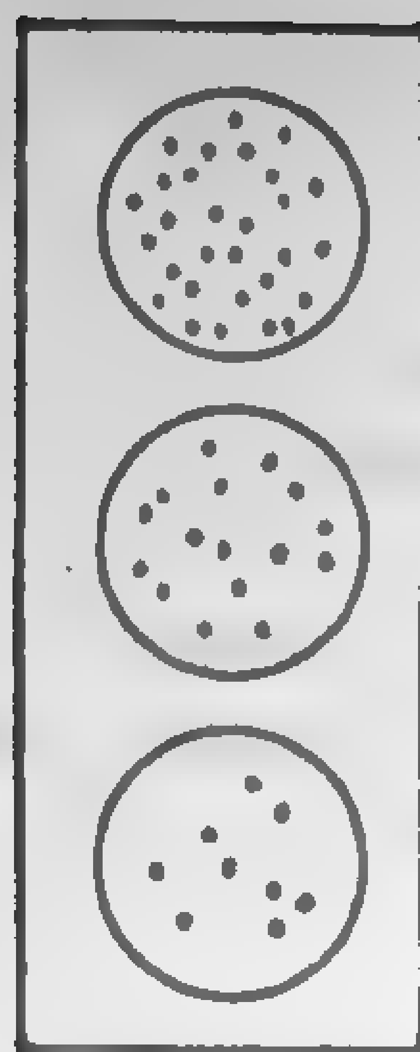
дзе n_1 , n_2 , ρ, $\rho_в$, $(h_2 - h_1)$ — эксперыментальна вызначаныя велічыні; r — радыус часцінкі.

Для вызначэння пастаяннай Авагадра N_A застаецца знайсці канцэнтрацыі n_1 і n_2 на розных адлегласцях h_1 і h_2 , адлегласць $h_2 - h_1$ і радыус броўнаўскай часцінкі r. Цвёрдыя часцінкі былі атрыманы шляхам шматразовага цэнтрыфугавання аднароднай эмульсіі са смалы гумігут. Яна складалася з шарападобных часцінак аднолькавых памераў ($\sim 10^{-6}$ м). Часцінкі знаходзіліся пад уздзеяннем сутыкненняў малекул вадкасці пры іх беспарадкавым руху. Хаця сістэма часцінак — далёка не ідэальны газ, тым не менш адпаведнасць тэорыі доследу несумненная.

Схема доследаў Ж. Перэна прыведзена на рыс. 2.16. Эмульсія знаходзілася ў пасудзіне вышынёй некалькі дзесятых доляў міліметра.



Рыс. 2.16.



Рыс. 2.17.

На адну з гарызантальных плоскасцей накіроўваўся мікраскоп з малой глыбінёй поля зроку. Назіранні за часцінкамі эмульсіі і падлік іх колькасці ўскладняліся інтэнсіўным броўнаўскім рухам. Таму Ж. Перэн рабіў імгненныя фотаздымкі малюнка, які назіраў праз мікраскоп, і па ім вызначаў канцэнтрацыю часцінак. Вымярэнні велічынь n_1 і n_2 рабіліся паслядоўна для розных сячэнняў, што знаходзіліся адно ад аднаго на адлегласцях h_2 і h_1 (рыс. 2.17). Адлегласць паміж пластамі $h_2 - h_1$ вымяралася з дапамогай мікраметрычнага шруба мікраскопа.

Радыус броўнаўскай часцінкі r вызначаўся згодна з законам Стокса:

$$6 \pi \eta r v = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_в) g ,$$

дзе η — каэфіцыент унутранага трэння вадкасці; r — радыус часцінкі; v — яе хуткасць; ρ — шчыльнасць гумігуту; $\rho_в$ — шчыльнасць вадкасці.

Ведаючы гэтыя велічыні, па формуле (2.78) можна атрымаць пастаянную Авагадра: $N_A = 6,8 \cdot 10^{23}$ часцінак/моль. У наш час $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$.

Другі метад заснаваны на назіранні за сярэднім квадратычным перамяшчэннем часцінак пры іх броўнаўскім руху $< \Delta x^2 >$ за час Δt. Доследы Ж. Перэна па вызначэнні N_A былі пастаўлены пасля таго, як А. Эйнштэйн у 1905 г. распрацаваў тэорыю броўнаўскага руху. Ён паказаў, што хаатычны рух броўнаўскай часцінкі павінен падпарадкоўвацца закону

$$\frac{<\Delta x^2>}{\Delta t} = \frac{RT}{3\pi N_A \eta r},$$

дзе R — малярная газавая пастаянная; T — абсалютная тэмпература; N_A — пастаянная Авагадра; η — вязкасць вадкасці, у якой назіраецца броўнаўскі рух; r — радыус часцінкі.

Пастаянная Авагадра можа быць вызначана і пры распадзе радыеактыўных рэчываў, рассейванні святла, размеркаванні энергіі ў спектры абсалютна чорнага цела і г. д.

3. ПЕРШЫ ПАЧАТАК ТЭРМАДЫНАМІКІ

Як вядома, стан тэрмадынамічнай сістэмы характарызуецца параметрамі *p*, *V*, *T*. Змяненне двух або адразу ўсіх трох параметраў стану выклікае тэрмадынамічны працэс.

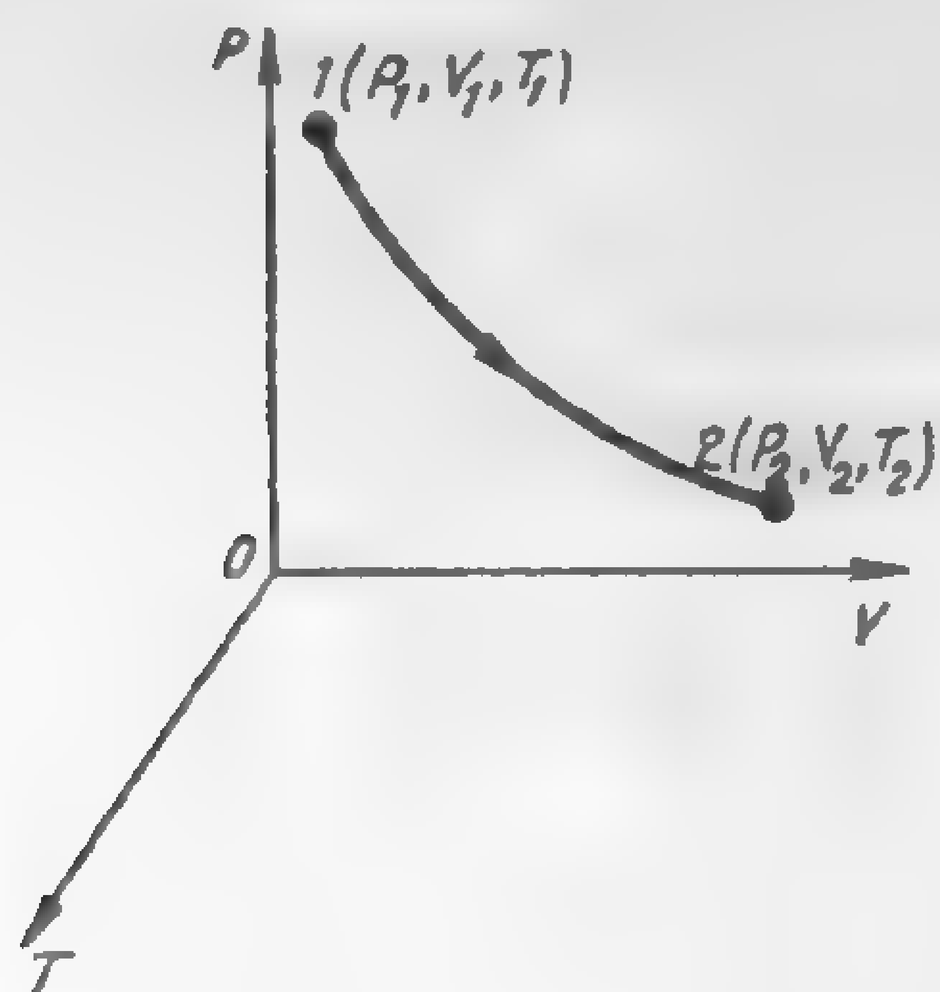
Тэрмадынаміка заснавана на трох пачатках. Першы заснаваны на прымяненні закону захавання энергіі да цеплавых з'яў. Другі пачатак характарызуе напрамак развіцця працэсаў, якія вывучаюцца ў тэрмадынаміцы. Трэці пачатак абмяжоўвае працэсы, пацвярджае немагчымасць працэсаў, якія прыводзяць да дасягнення абсалютнага нуля. Пры вывучэнні тэрмадынамікі будзем разглядаць ідэальны газ, цеплыню, работу і ўнутраную энергію. Унутраная энергія dU з'яўляецца функцыяй стану сістэмы. Цеплыня δQ і работа δA не з'яўляюцца характарыстыкамі стану, але ўключаюцца ў тэрмадынамічныя працэсы, якія могуць пераводзіць сістэму з аднаго стану ў другі. Зыходзячы з гэтага, разглядаюцца ўнутраная энергія ідэальнага газу, размеркаванне энергіі па ступенях свабоды, работа, якую выконвае газ, цеплыня.

3.1. Тэрмадынамічная сістэма. Раўнаважныя і нераўнаважныя працэсы

Усякая фізічная сістэма, якая складаецца з вялікай колькасці малекул (атамаў, іонаў), што выконваюць беспарадкавы цеплавы рух і знаходзяцца ва ўзаемадзеянні, абменьваюцца энергіямі, называецца *тэрмадынамічнай макраскапічнай сістэмай*. Прасцейшай макраскапічнай сістэмай з'яўляецца газ, больш складанымі — вадкія і цвёрдыя целы.

Існуе некалькі тыпаў тэрмадынамічных сістэм. *Замкнёная* сістэма ўяўляе сабой цела ці групу цел, маса якіх пастаянная. Усё астатняе вакол гэтай сістэмы называецца *навакольным асяроддзем*. Незамкнёная сістэма — гэта сістэма, маса якой змяняецца. *Замкнёная сістэма* можа быць *ізаляванай* (калі яна не абменьваецца энергіяй з навакольным асяроддзем) і ў адваротным выпадку — *неізаляванай*.

У далейшым будзем разглядаць замкнёныя ізаляваныя тэрмадынамічныя сістэмы. Як вядома, стан такой сістэмы вызначаецца параметрамі p, V і T. У гэтым выпадку стан сістэмы можна графічна паказаць на рыс. 3.1. Кожны пункт на рысунку адпавядае пэўнаму стану сістэмы. Так, напрыклад, пункт з каардынатамі p_1, V_1, T_1 адпавядае першаму стану сістэмы, а пункт з каардынатамі p_2, V_2, T_2 — другому. Відавочна, што лінія, якая злучае гэтыя два пункты, адпавядае пэўнаму працэсу пераходу сістэмы са стану 1 у стан 2 праз розныя прамежкавыя станы. Гэта азначае, што працэсы пераходу могуць быць рознымі. Калі сістэма знаходзіцца ў стане раўнавагі, яна не можа самаадвольна выйсці з гэтага стану. Першай умовай раўнавагі з'яўляецца немагчымасць існавання ў сістэме ніякіх макраскапічных рухаў, акрамя паступальнага, хістальнага ці руху вярчэння сістэмы як цэлага. Адсюль вынікае, што ціск p у стане раўнавагі павінен заставацца пастаянным ва ўсіх частках сістэмы. Другой умовай раўнавагі з'яўляецца адсутнасць патокаў цеплыні паміж асобнымі часткамі сістэмы. Гэта значыць, што тэмпература T будзе пастаянная для ўсіх частак сістэмы.



Рыс. 3.1.

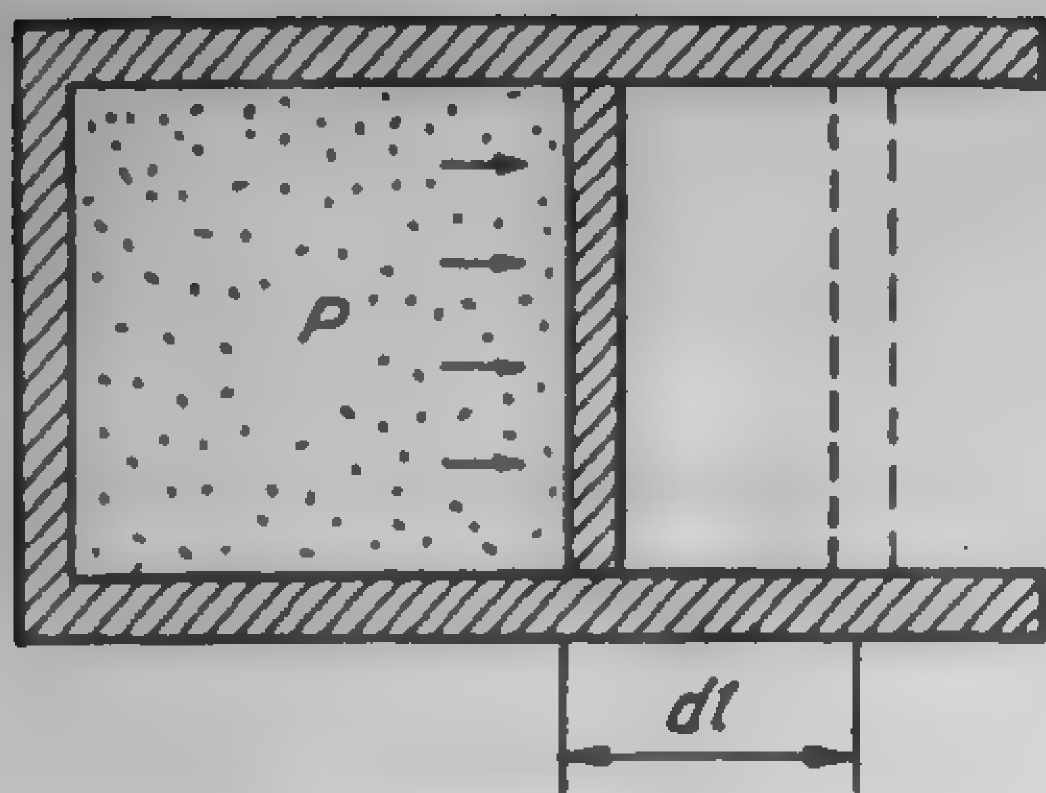
3.2. Першы пачатак тэрмадынамікі

Работа. Яна заўсёды звязана з перамяшчэннем цел або іх частак пад уплывам сіл таго або іншага паходжання. Працэс выканання работы суправаджаецца якператварэннем, так і перадачай энергіі.

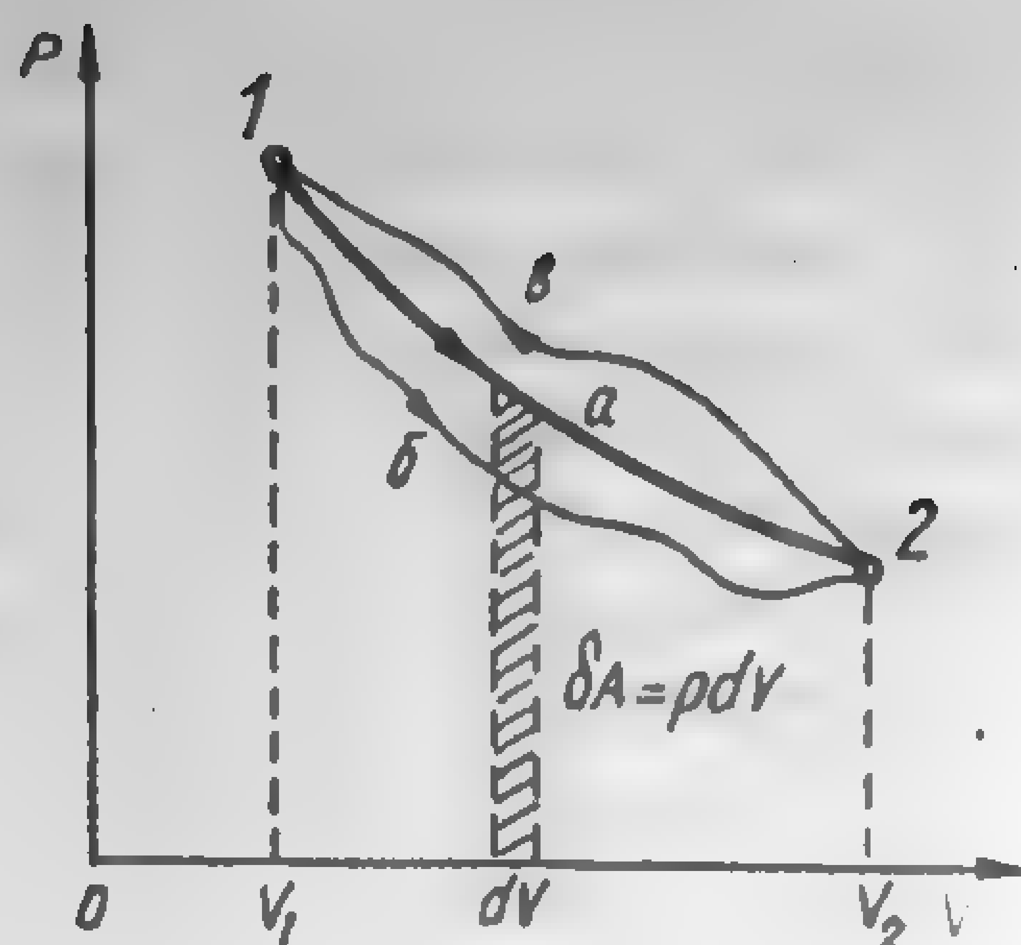
Разгледзім тэрмадынамічную сістэму, напрыклад газ у цыліндры пад поршнем (рыс. 3.2). Поршань можа перамяшчацца без трэння. У пачатковым стане газ знаходзіцца ў раўнавазе. Ціск газу p роўны ціску паветра, што акружае цыліндр. Падвядзём да газу найменшую колькасць цеплыні δQ, яго тэмпература павялічыцца на dT, а ціск на dp. Таму поршань перамесціцца на адлегласць dl. Пры гэтым газ выканае работу

$$\delta A = (p + dp)\, S\, dl, \tag{3.1}$$

дзе S — плошча поршня. Раскрываючы дужкі раўнання (3.1) і ўлічваючы, што $Sdl = dV$, атрымаем:



Рыс. 3.2.



Рыс. 3.3.

$$\delta A = pdV + dpdV .$$

Не зважаючы на велічыню другога парадку, атрымаем формулу работы пры элементарным змяненні яе аб'ёму на dV:

$$\delta A = pdV , \tag{3.2}$$

дзе p — ціск газу. Умовімся, што работа, якая праведзена над сістэмай, з'яўляецца адмоўнай ($\delta A < 0$), а работа, якая выконваецца сістэмай пры павелічэнні яе аб'ёму, дадатнай ($\delta A > 0$).

Работа залежыць ад таго, адбываецца змяненне аб'ёму раўнаважным або нераўнаважным спосабам. Так, пры раўнаважным пашырэнні газу на велічыню dV работа δA вызначасцца па формуле (3.2). Пры гэтым пашырэнні адбываецца выраўноўванне ціску з цягам часу. Работа δA адпавядае плошчы заштрыхаванай фігуры на рыс. 3.3. Няхай газ пераходзіць са стану *1*, які характарызуецца параметрамі p_1 , V_1 , у стан *2* — p_2 , V_2 . У выніку газ выконвае работу

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV.$$

Работа A пашырэння газу — адпавядае плошчы *1* — *а* — *2* — V_2 — V_1 (рыс. 3.3). Пры хуткім (нераўнаважным) пашырэнні ў напрамку *1* — *б* —*2* ціск газу p_1 на паверхню поршня будзе менш, чым p. Таму работа $\delta A'_{\text{нераўн.}} = p_1 dV$ будзе меншая, чым dA. Пры хуткім (нераўнаважным) сцісканні ў напрамку *2* — *b* — *1* ціск газу p_2 на паверхню поршня будзе большы за p і работа сціскання $\delta A''_{\text{нераўн}} = p_2 dV$ будзе большая, чым dA. Такім чынам, пры не-

раўнаважным пашырэнні газ выконвае меншую работу, чым пры раўнаважным. Пры нераўнаважным жа сцісканні сістэмы вонкавыя сілы, якія дзейнічаюць на яе, павінны выканаць большую работу, чым пры раўнаважным сцісканні. Відавочна, што работа δA залежыць ад шляху пераходу сістэмы з аднаго стану ў другі. Яна не з'яўляецца функцыяй стану і поўным дыферэнцыялам.

З выкладзенага вышэй вынікае, што работа ёсць макраскапічны выпадак перадачы энергіі ад адных цел другім.

Цеплыня. Пры межаванні двух цел рознай тэмпературы адбываецца працэс перадачы энергіі ад больш нагрэтага цела менш нагрэтаму, іх цеплавыя станы выраўноўваюцца. Гэты выпадак перадачы энергіі называецца *цеплаперадачай*. Бясконца малую энергію, якая перадаецца пры гэтым сістэмай, абазначым δQ.

Цеплаабмен паміж сістэмай і навакольным асяроддзем залежыць не толькі ад параметраў пачатковага і канечнага станаў сістэмы, але і ад паслядоўнасці прамежкавых станаў, праз якія праходзіць сістэма. Таму цеплыня δQ не можа залежаць толькі ад пачатковага і канечнага станаў. Яна не з'яўляецца функцыяй стану і поўным дыферэнцыялам.

Колькасць цеплыні δQ будзем лічыць дадатнай ($\delta Q > 0$), калі яна перадаецца сістэме, і адмоўнай ($\delta Q < 0$), калі яна забіраецца ад сістэмы. Можна сказаць, што ёсць мікраскапічны выпадак перадачы энергіі.

Унутраная энергія. Тэрмадынамічная сістэма, як і любая іншая фізічная сістэма, мае некаторыя запасы энергіі, якія звычайна называюць унутранай энергіяй сістэмы. *Унутранай* называецца энергія, якая звязана з усімі магчымымі рухамі часцінак сістэмы і іх узаемадзеяннем паміж сабой. Кожнаму стану тэрмадынамічнай сістэмы адпавядае пэўнае значэнне ўнутранай энергіі U. Унутраная энергія U ідэальнага газу вызначаецца толькі кінетычнай энергіяй малекул.

Бясконца малое змяненне ўнутранай энергіі абазначаецца dU. Умовімся лічыць dU дадатнай велічынёй, калі ўнутраная энергія сістэмы павялічваецца, і адмоўнай, калі памяншаецца. Унутраная энергія залежыць толькі ад канечнага і пачатковага станаў сістэмы, г. зн. ад параметраў, якія вызначаюць раўнаважны стан сістэмы, і не залежыць ад працэсу, у выніку якога сістэма была прыведзена ў гэты стан. Зразумела, што калі сістэма пасля некаторых ператварэнняў вернецца ў зыходны стан, то пры гэтым $dU = 0$. Такім чынам, унутраная энергія dU з'яўляецца адназначнай функцыяй стану сістэмы і поўным дыферэнцыялам.

Першы пачатак тэрмадынамікі. Ён у адрозненне ад закону захоўвання і ператварэння механічнай энергіі разглядае змяненне энергіі сістэмы не толькі за кошт выканання работы, але і за кошт перадачы цеплыні. Першы пачатак тэрмадынамікі сцвярджае, што колькасць цеплыні δQ, падведзенай да сістэмы, расходуецца на павелічэнне яе

ўнутранай энергіі dU і работу δA, якую выконвае сістэма супраць вонкавых сіл, г. зн.

$$\delta Q = dU + \delta A . \qquad (3.3)$$

Калі сістэма выконвае механічную работу (3.2), то формула (3.3) набывае выгляд

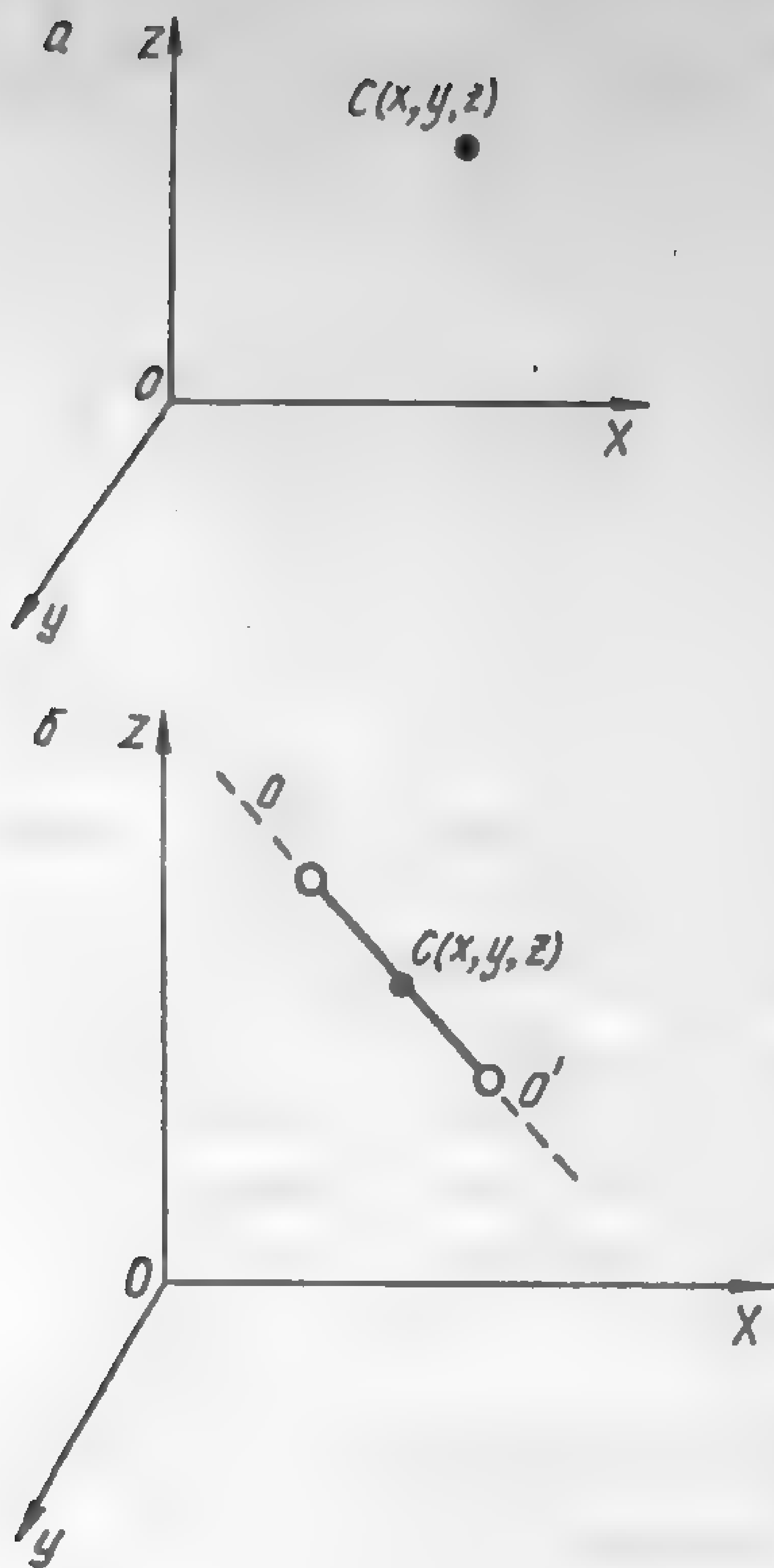
$$\delta Q = dU + pdV . \qquad (3.4)$$

З першага пачатку тэрмадынамікі вынікае немагчымасць стварэння вечнага рухавіка першага роду. Пад гэтым рухавіком разумеюць такі рухавік, які за адзін перыяд выконваў бы большую работу ў параўнанні з колькасцю паглынутай ім звонку энергіі. Іншымі словамі, гэта такі рухавік, які сам павінен параджаць энергію. Калі б удалося пабудаваць вечны рухавік першага роду, чалавецтву не трэба было б непакоіцца пра паліва, хімічная энергія якога ператвараецца ў машынах у механічную энергію, не патрэбна было б будаваць гідраэлектрастанцыі, атамныя электрастанцыі і г. д.

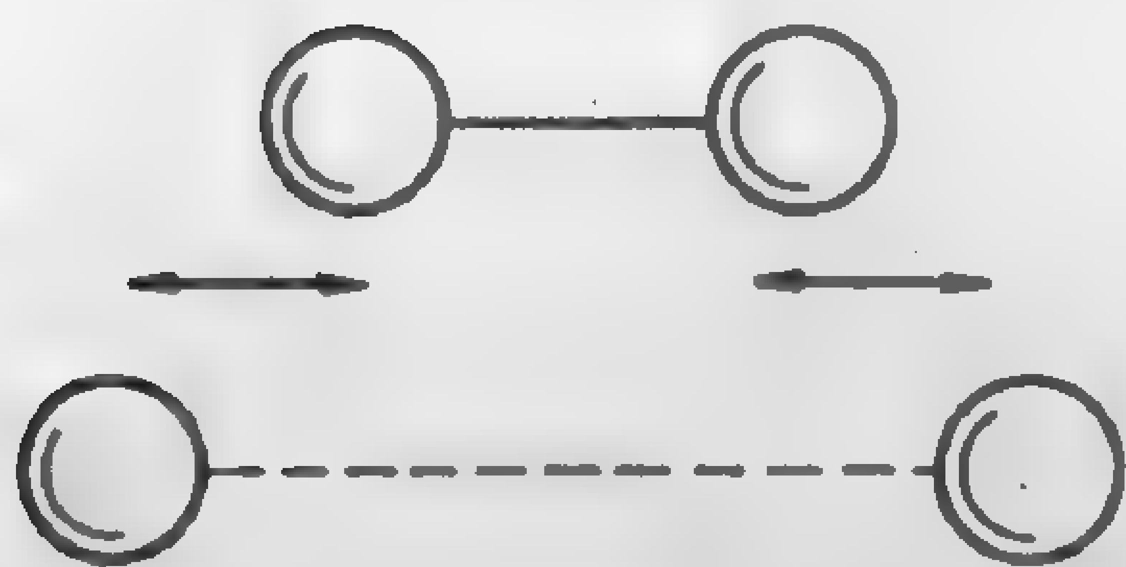
3.3. Размеркаванне энергіі па ступенях свабоды. Унутраная энергія ідэальнага газу

З раўнання Больцмана (2.23) вынікае, што сярэдняя кінетычная энергія паступальнага руху малекулы прама прапарцыйная абсалютнай тэмпературы ў першай ступені. Малекулы складаюцца з аднаго, двух, трох і больш атамаў.

Шмататамныя малекулы газу могуць выконваць не толькі паступальны рух, але і іншыя віды рухаў. Кожнаму віду руху малекулы ідэальнага газу адпавядае пэўная кінетычная энергія. Такім чынам, кінетычная энергія шмататамнай малекулы газу роўная суме кінетычных энергій розных відаў руху. Натуральна паставіць пытанне аб вылічэнні поўнай кінетычнай энергіі шмататамнай малекулы газу. Каб вырашыць гэта пытанне, увядзём важнае паняцце колькасці ступеняў свабоды малекулы або атама. Колькасцю *ступеняў свабоды* матэрыяльнага пункта або цела называюць колькасць незалежных каардынат, якія вызначаюць размяшчэнне гэтага пункта або цела ў прасторы, або колькасць незалежных адна ад другой фізічных велічынь, што вызначаюць стан сістэмы. Так, матэрыяльны пункт, які свабодна перамяшчаецца ў прасторы, вызначаецца трыма каардынатамі x, y і z цэнтра цяжару (рыс. 3.4, *а*). Гавораць, што аднаатамная малекула мае тры ступені свабоды ($i = 3$). Вызначым колькасць ступеняў свабоды



Рыс. 3.4.



Рыс. 3.5.

двухатамнай малекулы. Дапусцім, што атамы, якія складаюць малекулы, цесна звязаны паміж сабой. Для вызначэння цэнтра цяжару C двухатамнай малекулы ў прасторы неабходна задаць тры каардынаты (x, y, z) (рыс. 3.4, *б*). Двухатамная малекула можа таксама вярцецца вакол трох узаемна перпендыкулярных восей. Аднак вярчэнне двухатамнай малекулы з цвёрдай сувяззю паміж атамамі вакол восі, якая супадае з яе ўласнай воссю OO', можна не браць пад увагу. Тады двухатамная малекула з цвёрдай сувяззю паміж атамамі мае пяць ступеняў свабоды: тры паступальнага руху і дзве — руху вярчэння. Трох- і шмататамная малекулы, калі размяшчэнне атамаў адзін адносна другога не мяняецца, а таксама любое цвёрдае цела валодаюць шасцю ступенямі свабоды. Становішча іх у прасторы вызначаецца шасцю незалежнымі каардынатамі: першыя тры вызначаюць становішча цэнтра цяжару, другія тры — рух вярчэння ў прасторы. Калі адлегласць паміж атамамі малекулы мяняецца, такая малекула валодае дадатковымі ступенямі свабоды.

У выпадку слабай сувязі паміж атамамі, калі адлегласць паміж імі можа мяняцца (рыс. 3.5), прыбаўляюцца ступені свабоды руху хістання, колькасць якіх узрастае з павелічэннем колькасці атамаў, што складаюць малекулу.

Для вызначэння ўнутранай энергіі ідэальнага газу, што прыпадае на адну ступень свабоды, выкарыстаем раўнанне Больцмана для аднаатамнага газу (2.23). З яго вынікае, што на кожную ступень свабоды паступальнага руху малекулы прыпадае сярэдняя кінетычная энергія

$$<\frac{m_0v_x^2}{2}> = <\frac{m_0v_y^2}{2}> = <\frac{m_0v_z^2}{2}> = \frac{1}{3}<\frac{m_0v^2}{2}> = \frac{1}{2}kT.$$

Такая ж энергія прыпадае і на кожную ступень свабоды вярчальнага і хістальнага рухаў малекул. Гэта палажэнне называецца тэарэмай Больцмана. Яна выражае прынцып раўнамернага размеркавання энергіі па ступенях свабоды малекул газу: пры цеплавой раўнавазе на кожную ступень свабоды (пастулальную, вярчальную, хістальную) малекулы незалежна ад яе хімічнай прыроды ў сярэднім прыпадае энергія, роўная $kT/2$. Калі малекула валодае i ступенямі свабоды, то яе сярэдняя энергія хаатычнага руху

$$< E > = \frac{i}{2}kT, \tag{3.5}$$

дзе k — пастаянная Больцмана; T — абсалютная тэмпература.

Вызначым унутраную энергію ідэальнага газу. Калі газ складаецца з малекул, кожная з якіх мае i ступеняў свабоды, то ўнутраная энергія аднаго моля гэтага газу

$$U_m = < E > N_A = \frac{i}{2}kTN_A = \frac{i}{2}RT. \tag{3.6}$$

Калі газ мае масу m, то яго ўнутраная энергія U вызначаецца здабыткам U_m і колькасці моляў m/M, г. зн.

$$U = \frac{m}{M}U_m = \frac{i}{2}\frac{m}{M}RT, \tag{3.7}$$

дзе M — малярная маса газу.

З формулы (3.7) вынікае, што ўнутраная энергія газу залежыць ад колькасці ступеняў свабоды, а таксама ад тэмпературы газу. Малекулярны рух не залежыць ад размяшчэння малекул газу. Гэтае палажэнне справядлівае ў тым выпадку, калі ўзаемадзеянне паміж малекуламі слабае. Са змяненнем тэмпературы будзе змяняцца раўнавартасць ступеняў свабоды. Для некаторых газаў існуюць пэўныя тэмпературы, пры якіх «уключаюцца» вярчальныя і хістальныя ступені свабоды. Напрыклад, для вадароду H_2, азоту N_2 і кіслароду O_2 пры пакаёвых тэмпературах ($T \sim 300$ K) хістальныя ступені свабоды можна лічыць цалкам выключанымі, а вярчальныя — уключанымі.

У якасці прыкладу неабходна адзначыць, што атмасфера Зямлі, маса якой роўная прыкладна 10^{18} кг, валодае велізарным запасам унутранай энергіі. Яшчэ большы запас унутранай энергіі маюць моры і акіяны. Ахалоджванне масы вады ў сусветным акіяне, якая складае

каля 10^{21} кг, толькі на 1 К прывяло б да вылучэння энергіі $\sim 10^{24}$ Дж. Гэта ў 100 000 разоў больш за ўсю энергію, што выпрацоўваецца на зямным шары за год.

3.4. Класічная цеплаёмістасць ідэальных газаў

Вялікую ролю ў вывучэнні цеплавых уласцівасцей рэчыва адыгрывае цеплаёмістасць. Часта карыстаюцца паняццямі малярнай і ўдзельнай цеплаёмістасцей.

Як мы ўжо ведаем, трэба адрозніваць малярную цеплаёмістасць газу пры пастаянным аб'ёме C_V ад малярнай цеплаёмістасці пры пастаянным ціску C_p. Абедзве цеплаёмістасці залежаць ад стану газу. Аднак гэта залежнасць у шырокай вобласці тэмператур і ціску невялікая, таму будзем лічыць цеплаёмістасць ідэальнага газу пастаяннай.

Малярнай цеплаёмістасцю называюць велічыню, роўную колькасці цеплыні, якую трэба надаць 1 моль рэчыва, каб павялічыць яго тэмпературу на 1 К. *Удзельная цеплаёмістасць* роўная колькасці цеплыні, якую трэба надаць рэчыву масай 1 кг, каб павялічыць яго тэмпературу на 1 К. Удзельная цеплаёмістасць рэчыва, якую звычайна абазначаюць c, звязана з малярнай цеплаёмістасцю C судачыненнем $c = C/M$. Размернасць удзельнай цеплаёмістасці $[c]$ = Дж/(К · кг), малярнай $[C]$ = Дж/(моль · К).

Дапусцім, што награванне 1 моль ідэальнага газу адбываецца пры пастаянным аб'ёме. Тады малярная цеплаёмістасць пры ізахорным працэсе

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V , \tag{3.8}$$

дзе V — пастаянны аб'ём газу.

Для гэтага выпадку $\delta Q = dU_m$, і формулу (3.8) можна запісаць

$$C_V = \left(\frac{d\,U_m}{dT}\right)_V . \tag{3.9}$$

Унутраная энергія ідэальнага газу залежыць толькі ад тэмпературы $U_m = U_m(T)$, і таму

$$C_V = \left(\frac{d\,U_m}{dT}\right)_V = \frac{d\,U_m}{dT} . \tag{3.10}$$

Калі награванне ідэальнага газу адбываецца пры пастаянным ціску, то яго малярная цеплаёмістасць

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p . \qquad (3.11)$$

Падлічым колькасць цеплыні δQ, якая перадаецца 1 моль ідэальнага газу пры ізабарным працэсе для павышэння тэмпературы на dT. Для гэтага выкарыстаем формулу (3.3):

$$\delta Q = dU_m + pdV_m . \qquad (3.12)$$

Формула (3.11) з улікам выразу (3.12) мае выгляд

$$C_p = \frac{dU_m}{dT} + p\frac{dV_m}{dT} . \qquad (3.13)$$

Прадыферэнцуем пры p = const раўнанне Мендзялеева—Клапейрона (2.13) $pdV_m = RdT$. Падставім у формулу (3.13) замест $p\frac{dV_m}{dT}$ яго значэнне і атрымаем раўнанне Маера

$$C_p = C_V + R . \qquad (3.14)$$

З формулы (3.14) відаць, што малярная цеплаёмістасць пры пастаянным ціску C_p заўсёды большая за малярную цеплаёмістасць пры пастаянным аб'ёме C_V. Фізічны сэнс гэтага вынікае з наступнага. Цеплыня, якая вылучылася пры ізахорным працэсе (V = const) пры награванні газу на 1 К, цалкам пайшла на павелічэнне яго ўнутранай энергіі. Калі награваць газ на 1 К пры ізабарным працэсе (p = const), спатрэбіцца ўжо большая цеплыня, чым у першым выпадку, паколькі цеплыня пойдзе не толькі на павелічэнне ўнутранай энергіі, але і на выкананне газам дадатнай работы.

Падзелім роўнасць (3.14) на малярную масу M і атрымаем раўнанне Маера ў іншым выглядзе:

$$c_p = c_V + R/M ,$$

дзе c_p і c_V —удзельныя цеплаёмістасці пры пастаянных ціску і аб'ёме адпаведна.

Формулы (3.10) і (3.14) з улікам роўнасці (3.6) маюць выгляд

$$C_V = \frac{i}{2}R ; \quad C_p = \frac{i+2}{2}R . \qquad (3.15)$$

Калі браць пад увагу разнастайныя ўмовы награвання газаў, можна сказаць, што цеплаёмістасць газаў прымае значэнні ад $-\infty$ да $+\infty$ у залежнасці ад характару працэсу. Так, напрыклад, у працэсе ізатэрмічнага пашырэння газ атрымлівае цеплыню, але павелічэння яго тэмпературы не адбываецца. Гэта азначае, што $(\delta Q/dT)_T = +\infty$ $(\delta Q > 0)$. Пры ізатэрмічным сцісканні цеплаёмістасць $(\delta Q/dT)_T = -\infty$ $(\delta Q < 0)$. Такім чынам, цеплаёмістасць газу пры ізатэрмічным працэсе роўная $\pm\infty$. Для награвання (для ахалоджвання) газу на 1 К трэба надаць (адняць) бясконца вялікую колькасць цеплыні, г. зн. пры ізатэрмічным працэсе фактычна газ нельга нагрэць (ахаладзіць).

У многіх працэсах важнае значэнне мае стасунак цеплаёмістасці C_p да цеплаёмістасці C_V. Велічыня

$$\gamma = C_p/C_V = c_p/c_V \tag{3.16}$$

называецца каэфіцыентам Пуасона. Падставім у раўнанне (3.16) замест C_p яго значэнне з формулы (3.14):

$$\gamma = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}. \tag{3.17}$$

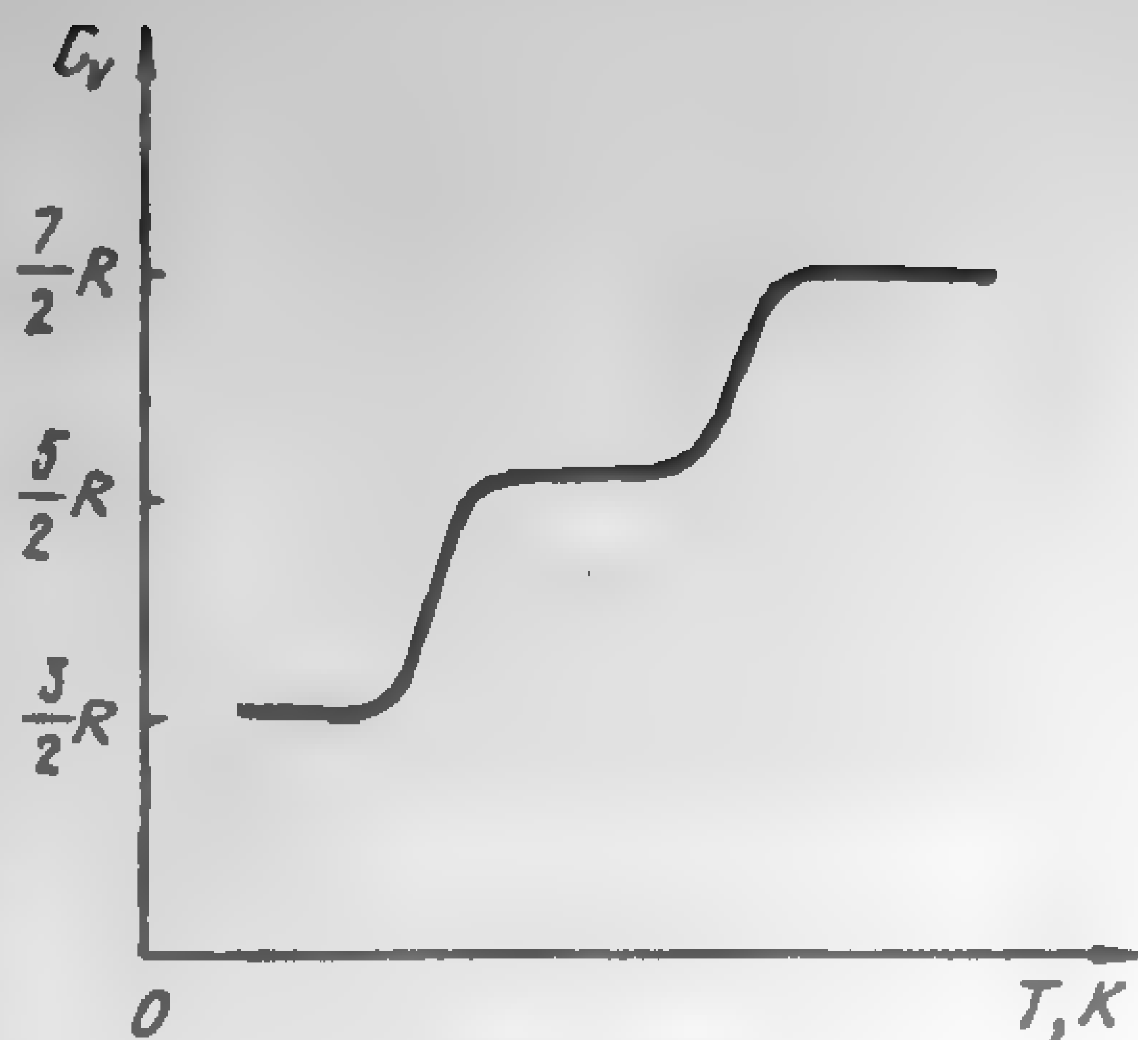
Раўнанне (3.17) з улікам выразу (3.15) мае выгляд

$$\gamma = 1 + \frac{2}{i}. \tag{3.18}$$

Такім чынам, малярныя цеплаёмістасці C_V і C_p і каэфіцыенты Пуасона γ вызначаюцца ступенямі свабоды, якімі валодаюць малекулы газу. Так, тэарэтычныя значэнні малярнай цеплаёмістасці згадняюцца з эксперыментальнымі, атрыманымі для аднаатамных і многіх двухатамных разрэджаных газаў (азот, вокіс вуглярода, кісларод і інш.) пры пакаёвай тэмпературы.

Разам з тым для некаторых двухатамных і трохатамных газаў эксперыментальныя значэнні малярнай цеплаёмістасці адрозніваюцца ад тэарэтычных. Згодна з формуламі (3.15), малярная цеплаёмістасць не залежыць ад тэмпературы. Эксперыменты, праведзеныя пры розных тэмпературах, паказваюць, што ў сапраўднасці яна залежыць ад тэмпературы. Разгледзім больш падрабязна малярную цеплаёмістасць двухатамнага вадароду H_2. Дастаткова разрэджаны вадародны газ вельмі блізкі да ідэальнага. Таму ён з'яўляецца добрым аб'ектам для праверкі

класічнай тэорыі цеплаёмістасці газаў. Малярная цеплаёмістасць H_2 залежыць ад тэмпературы (рыс. 3.6): пры нізкіх тэмпературах (~ 50 К) яго цеплаёмістасць роўная $3R/2$, пры пакаёвай (~ 300 К) — $5R/2$, а пры вельмі высокай (~ 6000 К) — $7R/2$. Такім чынам, двухатамная малекула вадароду пры нізкай тэмпературы паводзіць сябе як аднаатамная малекула, якая рухаецца толькі паступальна; пры пакаёвай тэмпературы — як двухатамная малекула з цвёрдай сувяззю паміж атамамі, якая адначасова з паступальным выконвае вярчальны рух; а пры вельмі высокай тэмпературы да гэтых рухаў дадаецца хістальны рух. Справа ў тым, што пры змяненні тэмпературы ўключаюцца (выключаюцца) розныя ступені свабоды. Усё большая частка малекул па меры змянення тэмпературы паступова пераходзіць у іншы рэжым руху. Таму крывая малярнай цеплаёмістасці змяняецца плаўна ў некаторым інтэрвале тэмператур. Квантавая тэорыя цеплаёмістасці ліквідавала разыходжанне паміж тэарэтычнымі і эксперыментальнымі дадзенымі.



Рыс. 3.6.

3.5. Ізабарны, ізахорны і ізатэрмічны працэсы ў ідэальным газе

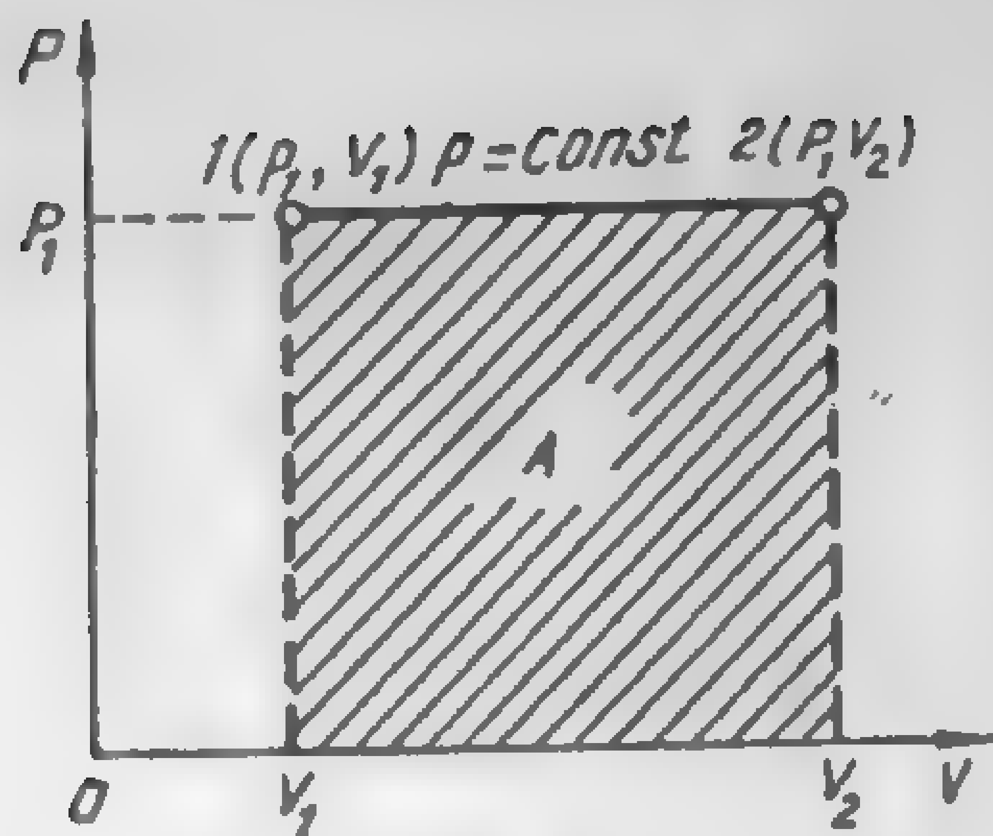
Ізабарны працэс. Гэты працэс адбываецца пры пастаянным ціску: p = const. На рыс. 3.7 у сістэме каардынат (p, V) паказана ізабара. Няхай да 1 моль ідэальнага газу падводзіцца колькасць цеплыні Q. Пры гэтым газ награецца ад стану 1 (p_1, V_1) да стану 2 (p_2, V_2) так, што забяспечваецца пастаянны ціск. Змяненне стану газу адбываецца ў адпаведнасці з раўнаннем Мендзялеева—Клапейрона (2.13).

Работа, якую выконвае газ пры пашырэнні,

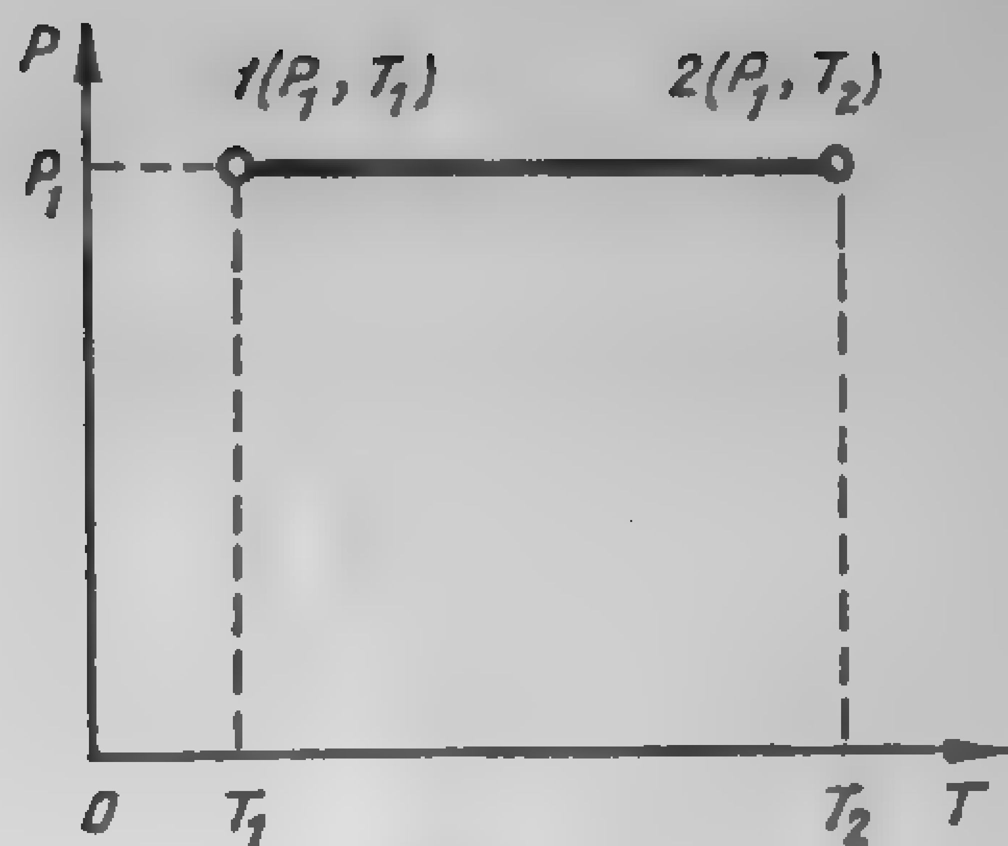
$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p(V_2 - V_1) .$$

Работа A ў каардынатах (p, V) будзе адпавядаць заштрыхаванай плошчы $1 - 2 - V_2 - V_1$.

Разгледзім ізабарны працэс у сістэме каардынат (p, T). Ён таксама паказаны прамой лініяй (рыс. 3.8). Работа A з улікам формулы (2.13)



Рыс. 3.7.



Рыс. 3.8.

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p_1 dV_m = \int_{V_1}^{V_2} p_1 \frac{R}{p_1} dT = R(T_2 - T_1).$$

Такім чынам, першы пачатак тэрмадынамікі запішацца

$$Q = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$

або

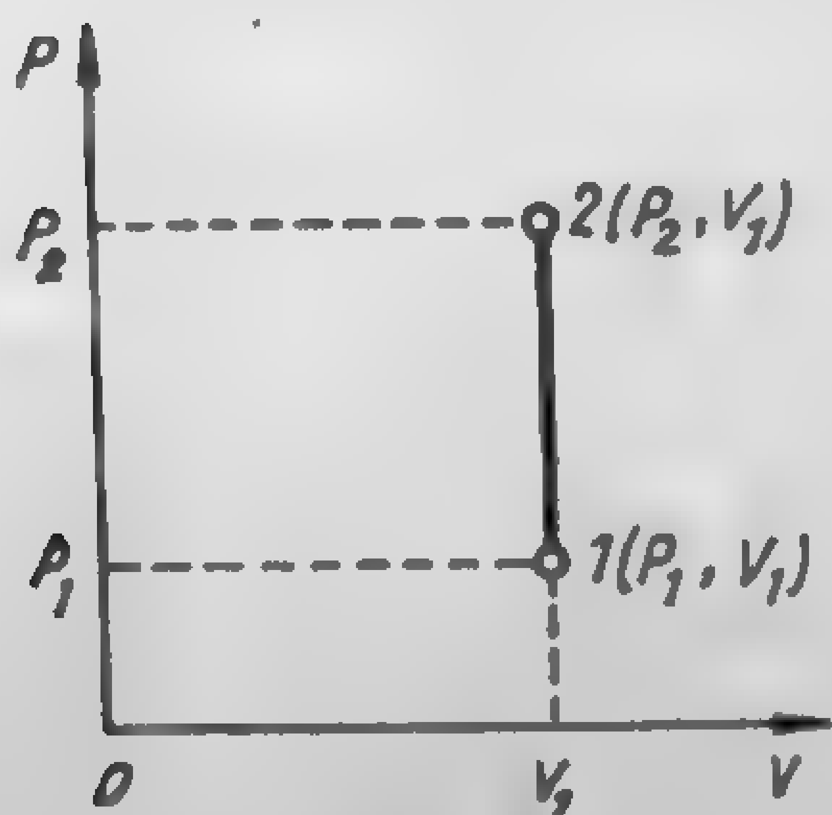
$$Q = U_2 - U_1 + R(T_2 - T_1).$$

Падведзеная да газу колькасць цеплыні ідзе як на павелічэнне ўнутранай энергіі, так і на выкананне работы.

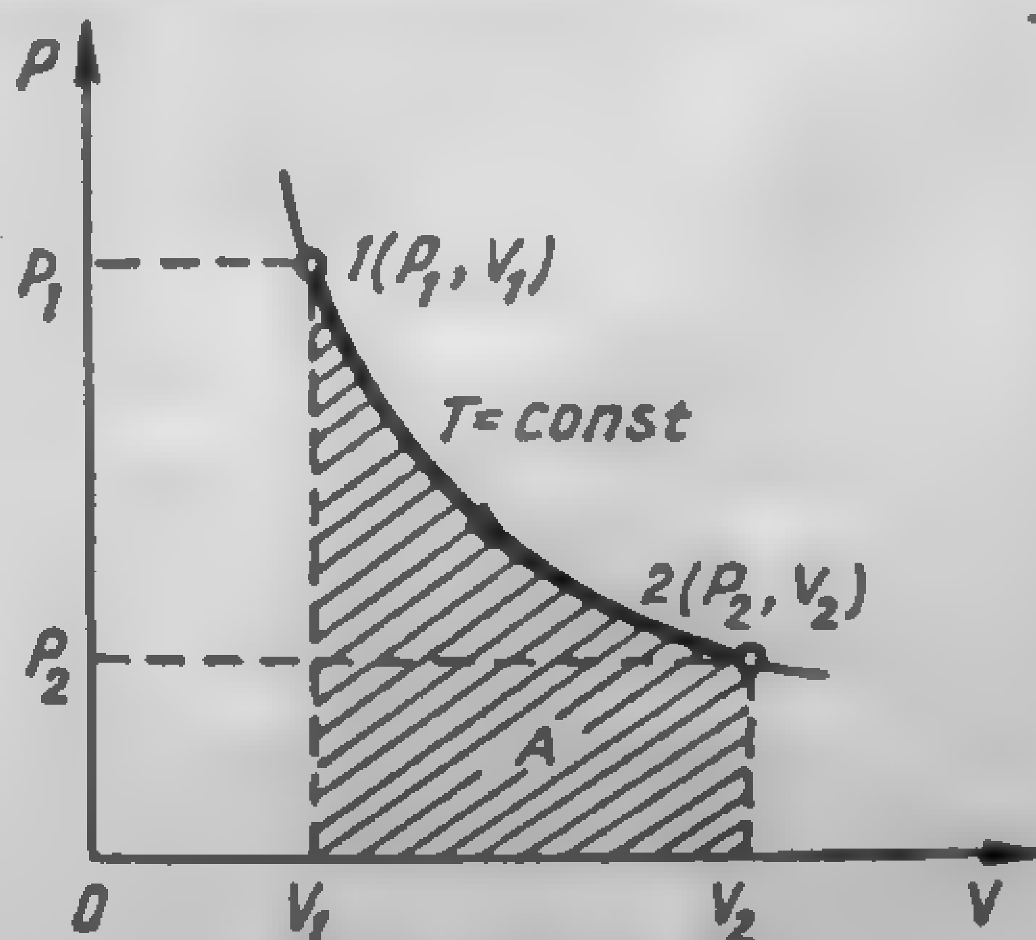
Ізахорны працэс. Гэта працэс ажыццяўляецца пры пастаянным аб'ёме $V = \text{const}$, у каардынатах (p, V) працэс паказаны прамой лініяй (рыс. 3.9). Яго работа роўная нулю:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = 0.$$

Першы пачатак тэрмадынамікі запісваецца ў наступным выглядзе:



Рыс. 3.9.



Рыс. 3.10.

$$Q = U_2 - U_1 = c_V m(T_2 - T_1)\,. \qquad (3.19)$$

Такім чынам, пры ізахорным працэсе ўся падведзеная да газу колькасць цеплыні расходуецца толькі на павелічэнне яго ўнутранай энергіі.

Ізатэрмічны працэс. Гэты працэс адбываецца пры пастаяннай тэмпературы: $T = \text{const}$. Ён апісваецца раўнаннем Бойля—Марыёта (2.25). З формулы (3.7) вынікае, што ўнутраная энергія ідэальнага газу залежыць толькі ад яго тэмпературы. Паколькі ізатэрмічны працэс праходзіць пры $T = \text{const}$, г. зн. $dT = 0$, унутраная энергія застаецца пастаяннай. Тады першы пачатак тэрмадынамікі (3.3) прыме выгляд

$$\delta Q = \delta A\,,$$

г. зн. што пры ізатэрмічным пашырэнні падведзеная колькасць цеплыні цалкам ідзе на выкананне работы. Графічная работа, якую выконвае газ, на рыс. 3.10 у сістэме каардынат (p, V) паказана заштрыхаванай плошчай $V_1 - 1 - 2 - V_2$.

Разгледзім работу пры ізатэрмічным пашырэнні ідэальнага газу масай m. Для вываду формулы работы выкарыстаем выраз (3.2). З раўнання Мендзялеева—Клапейрона (2.12) вызначым ціск

$$p = \frac{m}{M}\frac{RT}{V}\,.$$

Падставім значэнне p у раўнанне (3.2):

$$\delta A = \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V}\,. \qquad (3.20)$$

Праінтэгруем выраз (3.20) ад аб'ёму V_1 да аб'ёму V_2, падлічым работу, якую выконвае газ:

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (3.21)$$

У адпаведнасці з формулай (2.25) стасунак аб'ёмаў у формуле (3.21) можна замяніць стасункам ціскаў:

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}\,. \qquad (3.22)$$

Выкарыстаем формулу (2.12) і атрымаем

$$A = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (3.23)$$

або

$$A = p_2 V_2 \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (3.24)$$

Трэба звярнуць увагу, што, калі $V_1 > V_2$ або $p_1 < p_2$, адбываецца не пашырэнне, а сцісканне газу. Пры гэтым работа адмоўная ($A < 0$), г. зн. не газ выконвае работу, а над газам выконваецца работа.

3.6. Адыябатны працэс у ідэальным газе

У цэлым шэрагу выпадкаў даводзіцца сутыкацца з тэрмадынамічнымі працэсамі, пры якіх сістэма не атрымлівае звонку і не аддае цеплыню. Таму ў роўнасці (3.3) $\delta Q = 0$ і

$$\delta A = -dU. \quad (3.25)$$

Такія працэсы называюць *адыябатнымі*. Яны былі вывучаны французскім фізікам С. Д. Пуасонам (1781—1840). Каб працэс праходзіў адыябатна, сістэма павінна мець цеплаізалюючую абалонку. Аднак, калі працэс адбываецца дастаткова хутка, г. зн. так, што сістэма не паспявае ўступіць у цеплаабмен з навакольным асяроддзем, яго можна лічыць адыябатным і пры адсутнасці цеплавой ізаляцыі. Прыкладам можа служыць распаўсюджанне гуку ў газе. Такім чынам, адыябатны працэс праходзіць пры змяненні ўсіх трох параметраў стану (p, V, T).

Разгледзім падрабязна адыябатны працэс у ідэальным газе для 1 моль. Для гэтага перапішам формулу (3.25) з улікам раўнанняў (3.2) і (3.10):

$$p dV_m = -C_V dT. \quad (3.25а)$$

Пры пашырэнні газу сілы, з якімі ён дзейнічае на поршань, выконваюць дадатную работу ($dA > 0$) за кошт змяншэння яго ўнутранай энергіі ($dU < 0$).

Пры адыябатным пашырэнні газу яго ўнутраная энергія змяншаецца на велічыню работы, якая выконваецца ім. Велічыня dT павінна быць адмоўнай, г. зн. тэмпература газу будзе зніжацца. Лёгка здагадацца, што пры адыябатным сцісканні газу яго ўнутраная энергія павялічваецца за кошт работы, якую выконваюць над газам іншыя целы. З'ява паніжэння тэмпературы пры адыябатным пашырэнні выкары-

стоўвасцца ў халадзільных устаноўках, а з'ява павышэння тэмпературы пры адыябатным сцісканні — у рухавіках унутранага згарання.

Для знаходжання залежнасці паміж ціскам і аб'ёмам возьмем раўранне стану ідэальнага газу для 1 моль (2.13) і прадыферэнцуем яго:

$$pdV_m + V_m dp = RdT \,. \tag{3.26}$$

З раўнання (3.26) вызначым

$$dT = \frac{pdV_m + V_m dp}{R} \,. \tag{3.27}$$

Падставім у раўнанне (3.25а) замест dT яго значэнне з формулы (3.27), а замест R яго значэнне з (3.14);

$$pdV_m = -\frac{C_V}{C_p - C_V}(pdV_m + V_m dp) \,,$$

адкуль

$$C_p pdV_m - C_V pdV_m = -C_V pdV_m - C_V V_m dp \,.$$

Падзелім зменныя:

$$C_V \frac{dp}{p} = -C_p \frac{dV_m}{V_m} \,. \tag{3.28}$$

Падзелім выраз (3.28) на C_V, улічым, што $dV_m / V_m = dV/V$:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{C_p}{C_V}\frac{dV}{V} \,.$$

Інтэгруючы ў межах ад пачатковых значэнняў ціску p_1 і аб'ёму V_1 да канчатковых p_2 і V_2, атрымліваем

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{C_p}{C_V}\ln\frac{V_1}{V_2} \tag{3.29}$$

5 Зак. 5541

або, падвёўшы каэфіцыент Пуасона $\gamma = C_p/C_V$ пад знак лагарыфма формулы (3.29),

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \ln (\frac{V_1}{V_2})^\gamma .$$

Калі лагарыфмы якіх-небудзь велічынь роўныя,то роўныя і самі велічыні, г. зн.

$$\frac{p_2}{p_1} = (\frac{V_1}{V_2})^\gamma$$

або

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma ;$$

$$pV^\gamma = \text{const} . \qquad (3.30)$$

Такім чынам, пры адыябатных змяненнях стану для дадзенай масы газу здабытак ціску і аб'ёму ў ступені γ застаецца пастаяннай велічынёй.

Установім другую сувязь паміж тэмпературай і аб'ёмам пры адыябатных змяненнях стану газу. Для гэтага ў раўнанні (3.30) заменім ціск на тэмпературу і аб'ём, скарыстаўшы для гэтага раўнанне стану ідэальных газаў у агульным выглядзе:

$$p = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} ; \qquad (3.31)$$

$$\frac{m}{M} RTV^{\gamma-1} = \text{const}. \qquad (3.32)$$

Перанясём велічыню mR/M у правую частку раўнання (3.32) і ўлічым, што M const/(mR) застаецца пастаяннай велічынёй:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} . \qquad (3.33)$$

Такім чынам, пры адыябатных змяненнях стану для дадзенай масы газу m здабытак тэмпературы і аб'ёму ў ступені (γ — 1) застаецца пастаяннай велічынёй.

Далей установім трэцюю сувязь паміж ціскам і тэмпературай. Для гэтага ў раўнанне (3.33) замест V падставім яго значэнне згодна з формулай (2.12):

$$T\left(\frac{mRT}{Mp}\right)^{\gamma-1} = T^{\gamma}\,\frac{m^{\gamma-1}\,R^{\gamma-1}}{M^{\gamma-1}\,p^{\gamma-1}}\,.$$

Адкуль

$$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}\,. \qquad (3.34)$$

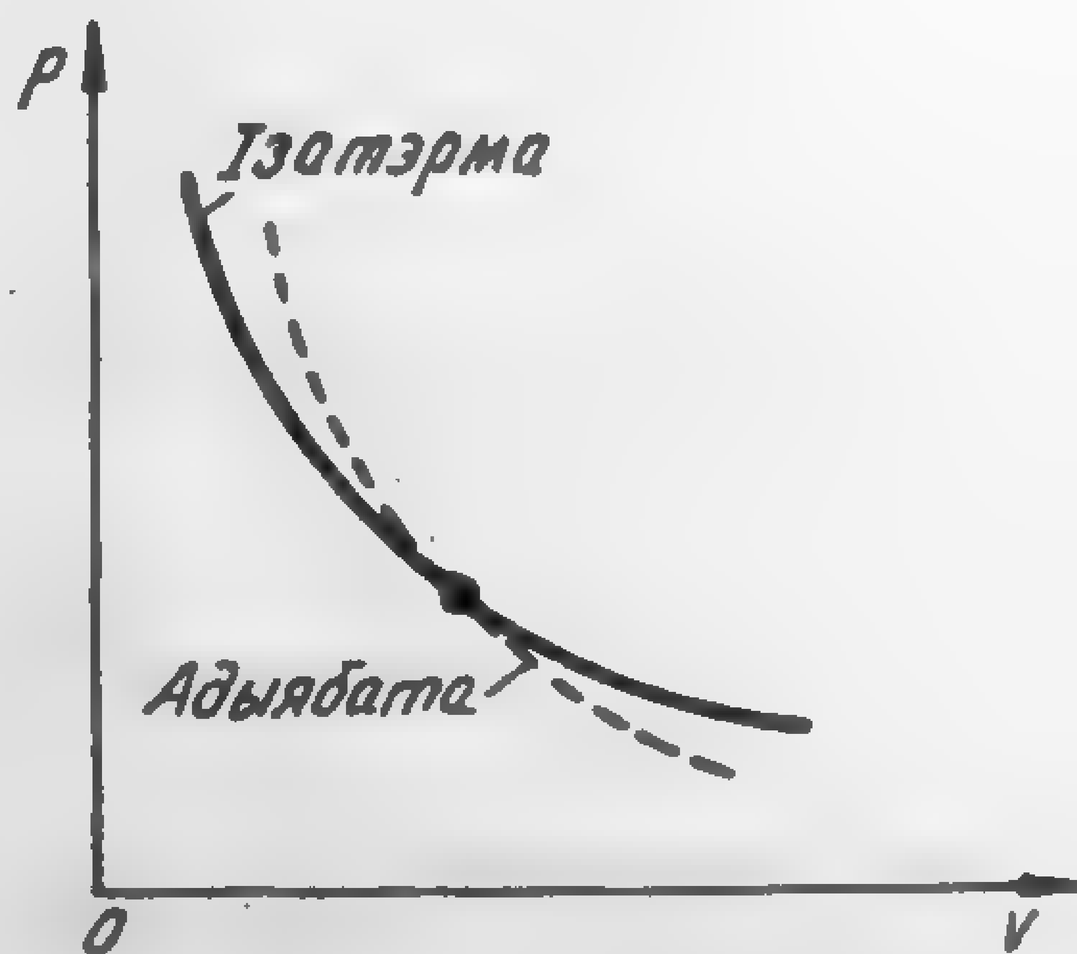
Раўнанні (3.30), (3.33) і (3.34), якія апісваюць адыябатныя змяненні стану дадзенай масы газу, называюць раўнаннямі адыябаты або раўнаннямі Пуасона.

Параўнаем ізатэрмічныя і адыябатныя змяненні стану ідэальнага газу. Для гэтага прадыферэнцуем раўнанне ізатэрмы (2.25)

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}$$

і раўнанне адыябаты (3.30)

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma\,\frac{p}{V}\,.$$



Рыс. 3.11.

Адсюль вынікае, што ў сістэме каардынат (p, V) тангенс вугла нахілу адыябаты павінен быць у γ разоў большы, чым ізатэрмы. Значыць, адыябата размяшчаецца больш крута, чым ізатэрма (рыс. 3.11). Гэта тлумачыцца тым, што пры адыябатным пашырэнні, акрамя змяншэння ціску, якое адбывалася б па закону Бойля—Марыёта ў выпадку пастаяннай тэмпературы, адбываецца дадатковае змяншэнне ціску, выкліканае ахалоджваннем газу. Калі $\gamma = C_p\,/C_V \to 1$, адыябата пераходзіць у ізатэрму.

Каб падлічыць работу пры адыябатным працэсе, выкарыстаем формулу (3.2) для 1 моль у выглядзе:

$$\delta A = pdV_m = -\,dU_m = -\,C_V dT\,. \qquad (3.35)$$

Дапусцім, што зыходны стан ідэальнага газу характарызуецца параметрамі p_1, V_1, T_1. Зыходзячы з выразу (3.35), работа, якую выконвае 1 моль ідэальнага газу,

$$A_m = \int_{V_{m_1}}^{V_{m_2}} p dV_m = -\int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_1 - T_2) . \quad (3.36)$$

Паколькі згодна з формулай (3.16) $C_p = \gamma C_V$, то, падстаўляючы ў раўнанне Маера (3.14) замест C_p яго значэнне, маем

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} . \quad (3.37)$$

Падставім значэнне C_V з выразу (3.37) у формулу (3.36) і, маючы на ўвазе, што $A = mA_m/M$, атрымаем раўнанне работы адыябатнага працэсу для ідэальнага газу з масай m:

$$A = \frac{m}{M} \frac{R T_1}{\gamma - 1} (1 - \frac{T_2}{T_1}) \quad (3.38)$$

або

$$A = \frac{m}{M} \frac{R T_1}{\gamma - 1} [1 - (\frac{V_1}{V_2})^{\gamma - 1}] . \quad (3.39)$$

Выкарыстаем формулы (2.12) і (3.30) і атрымаем раўнанне работы ў наступным выглядзе:

$$A = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) . \quad (3.40)$$

Такім чынам, работа A, якую выконвае маса m газу пры адыябатным пашырэнні, залежыць толькі ад рознасці тэмператур ($\Delta T = T_1 - T_2$). Пры $T_2 > T_1$ адбываецца не пашырэнне, а сцісканне газу. Пры гэтым работа адмоўная ($A < 0$), г. зн. не газ выконвае работу, а над газам выконваецца работа.

3.7. Палітропны працэс у ідэальным газе

Палітропныя працэсы — гэта такія працэсы, пры якіх цеплаёмістасць сістэмы застаецца пастаяннай. Так, малярныя цеплаёмістасці пры ізахорным і ізабарным працэсах складаюць адпаведна C_V і C_p.

Пры ізатэрмічным працэсе ($dT = 0$) гэта цеплаёмістасць роўная $\pm\infty$, а пры адыябатным ($\delta Q = 0$) — нулю.

Выведзем раўнанне палітропы для ідэальнага газу. З раўнання першага пачатку тэрмадынамікі (3.3) відаць, што колькасць цеплыні δQ, нададзеная газу, прама прапарцыйная павышэнню тэмпературы:

$$\delta Q = CdT\,, \tag{3.41}$$

дзе C — малярная цеплаёмістасць пры палітропным працэсе.

Падставім у выраз (3.3) замест δQ, dU_m і δA іх значэнні з формул (3.41), (3.10) і (3.2) і ўлічым раўнанне (2.13). Атрымаем

$$CdT = C_V dT + RT\frac{dV}{V} = C_V dT + (C_p - C_V)\,T\frac{dV}{V} = 0\,. \tag{3.42}$$

Падзелім зменныя ў формуле (3.42):

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_V}{C_V - C}\,\frac{dV}{V} = 0\,. \tag{3.43}$$

Абазначым

$$\frac{C_p - C}{C_V - C} = n\,, \tag{3.44}$$

тады

$$\frac{C_p - C_V}{C_V - C} = n - 1\,. \tag{3.45}$$

Праінтэгруем выраз (3.43) і ўлічым абазначэнні (3.45):

$$TV^{n-1} = \text{const}\,. \tag{3.46}$$

Гэта і ёсць раўнанне палітропнага працэсу для ідэальнага газу, якое звязвае параметры T і V.

Для дадзенай масы газу можна атрымаць яшчэ два раўнанні палітропы, якія звязваюць параметры p і V, T і p:

$$pV^n = \text{const}\,; \tag{3.47}$$

$$Tp^{\frac{1-n}{n}} = \text{const}\,. \qquad (3.48)$$

У выпадку ізатэрмічнага працэсу $C = \infty$. Тады з выразу (3.44) атрымаем $n = 1$. Для адыябатнага працэсу $C = 0$ і з (3.44) вынікае, што $n = C_p / C_V = \gamma$. Такім чынам, для рэальнага працэсу

$$1 < n < \gamma\,.$$

Для ізабарнага працэсу $C = C_p$. Падставім у раўнанне (3.47) замест n яго значэнне з выразу (3.44) і атрымаем

$$pV^{\frac{C_p - C_p}{C_V - C_p}} = p = \text{const}\,.$$

У выпадку ізахорнага працэсу $C = C_V$. Перапішам раўнанне (3.47) у выглядзе

$$Vp^{\frac{1}{n}} = Vp^{\frac{C_V - C_V}{C_V - C_p}} = \cdot V = \text{const}\,.$$

Велічыня n можа быць вызначана з формулы (3.44), калі вядома цеплаёмістасць C працэсу.

Трэба адзначыць, што работа пры палітропным працэсе можа вызначацца формуламі (3.38) — (3.40), калі замяніць у іх γ на n. Напрыклад, раўнанне (3.38) можна запісаць у выглядзе

$$A = \frac{m}{M}\frac{R}{n-1}(T_1 - T_2)\,.$$

Калі $T_2 > T_1$, то газ не пашыраецца, а, наадварот, сціскаецца. Пры гэтым работа адмоўная ($A < 0$).

3.8. Хуткасць гуку ў газе

Для чутных вухам частот сціскание і пашырэнне паветра ў гукавой хвалі адбываецца адыябатна. Гэта тлумачыцца тым, што пры сцісканні газу яго тэмпература павышаецца. У гукавой хвалі з частотамі, якія не ўспрымае вуха, цеплаправоднасць паветра малая, а адлегласці паміж суседнімі сцісканнямі і расцяжэннямі адносна вялікія ($\lambda/2$). Чарговыя сцісканне і расцяжэнне ў кожным пункце прасторы адбы-

ваюцца вельмі хутка. Гэта азначае, што імавернасць пераносу колькасці цеплыні вельмі малая. Таму працэс распаўсюджвання гукавых хістанняў з'яўляецца адыябатным, што выкарыстоўвасцца для вызначэння хуткасці гуку ў газе. Хуткасць падоўжаных гукавых хваль у газе

$$v_г = \sqrt{E/\rho} = \sqrt{\gamma p/\rho}\ , \qquad (3.49)$$

дзе E — модуль Юнга; $\gamma = C_p / C_V$ — паказчык адыябаты; C_p — малярная цеплаёмістасць газу пры пастаянным ціску; C_V — малярная цеплаёмістасць пры пастаянным аб'ёме; p — ціск газу; ρ — яго шчыльнасць.

Для вызначэння шчыльнасці ρ выкарыстаем раўнанне Мендзялеева—Клапейрона (2.12). З яго вынікае, што

$$\rho = \frac{pM}{RT}, \qquad (3.50)$$

дзе M — малярная маса газу.

Падставім у выраз (3.49) замест ρ яго значэнне з формулы (3.50) і знойдзем

$$v_г = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}\ . \qquad (3.51)$$

Формула (3.51) справядлівая толькі для аднаатамных і часткова для двухатамных газаў.

4. З'ЯВЫ ПЕРАНОСУ Ў ГАЗАХ

Любая тэрмадынамічная сістэма, напрыклад ідэальны газ, з цягам часу паступова пераходзіць з нераўнаважнага стану ў раўнаважны. Будзем разглядаць нераўнаважны працэс як стацыянарны, г. зн. яго характарыстыкі не змяняюцца з часам. Прыкладамі такіх нераўнаважных стацыянарных працэсаў з'яўляюцца з'явы пераносу ў ідэальным газе: дыфузія, унутранае трэнне (вязкасць) і цеплаправоднасць. Усе гэтыя з'явы маюць многа агульнага, яны звязаны з пераносам некаторай фізічнай велічыні. У выпадку дыфузіі такой велічынёй з'яўляецца маса газу, вязкасці — імпульс, цеплаправоднасці — энергія. Паняцце аб сярэдняй даўжыні свабоднага прабегу малекул адыгрывае вялікую ролю пры раскрыцці сутнасці такіх з'яў.

4.1. Колькасць сутыкненняў. Сярэдняя даўжыня свабоднага прабегу малекул

Малекулы газу рухаюцца прамалінейна, пакуль не адбудуцца сутыкненні з другімі малекуламі. Пры гэтым яны апісваюць траекторыі, паказаныя на рыс. 4.1. Велічыня λ_i уяўляе сабой шлях, які пралятае малекула паміж паслядоўнымі сутыкненнямі. У выніку хаатычнага руху малекул велічыня λ_i мяняецца. Нязменным пры дадзеных умовах застаецца толькі яе сярэдняе значэнне $\langle\lambda\rangle$. Гэты шлях называюць *сярэдняй даўжынёй свабоднага прабегу* малекул:

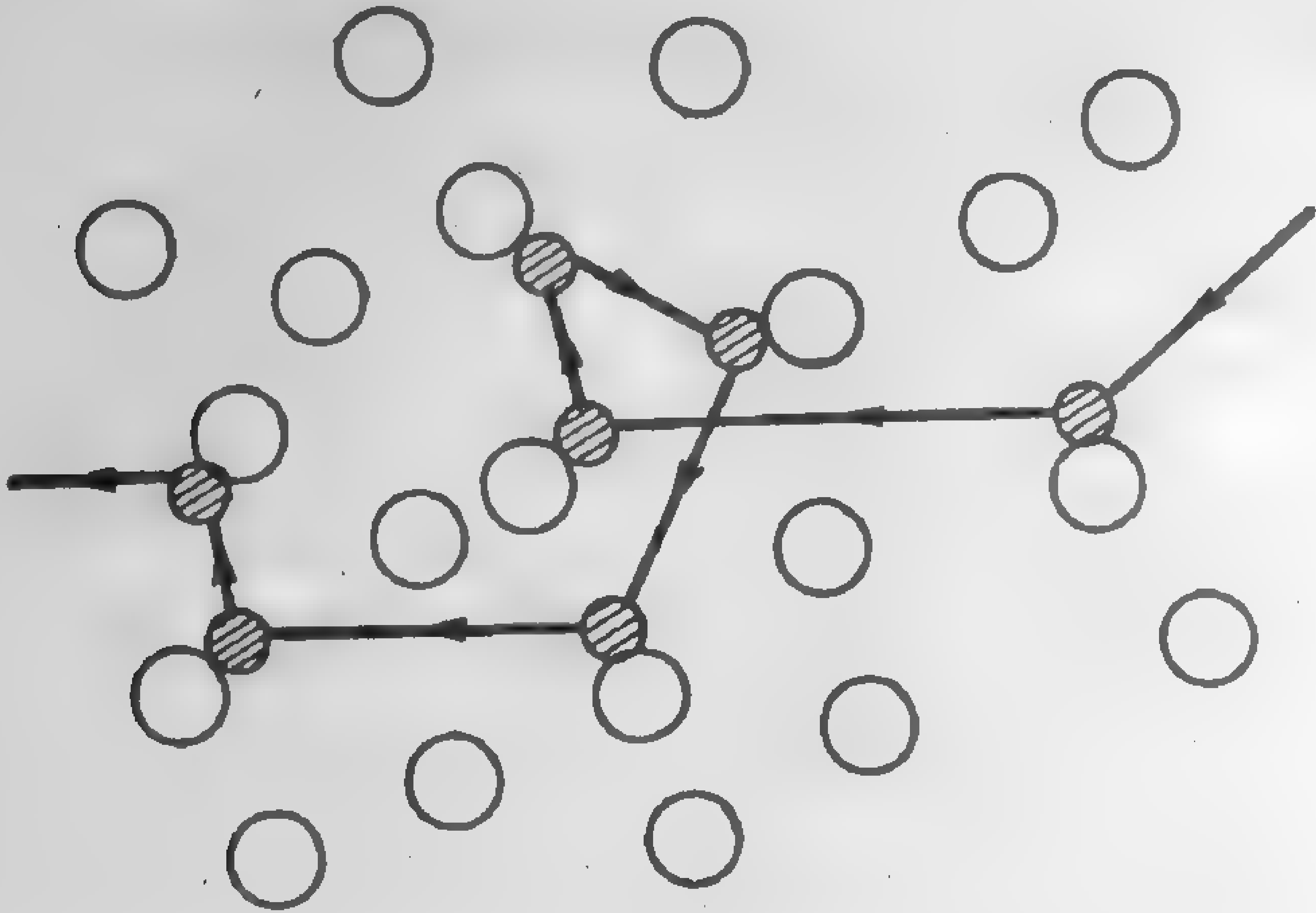
$$\langle\lambda\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \lambda_i ,$$

дзе N — агульная колькасць сутыкненняў кожнай малекулы.

Велічыня $\langle\lambda\rangle$ роўная стасунку пройдзенага за час Δt шляху $\langle v\rangle\Delta t$ да ліку сутыкненняў за гэты час ($N = \langle z\rangle \Delta t$), г. зн.

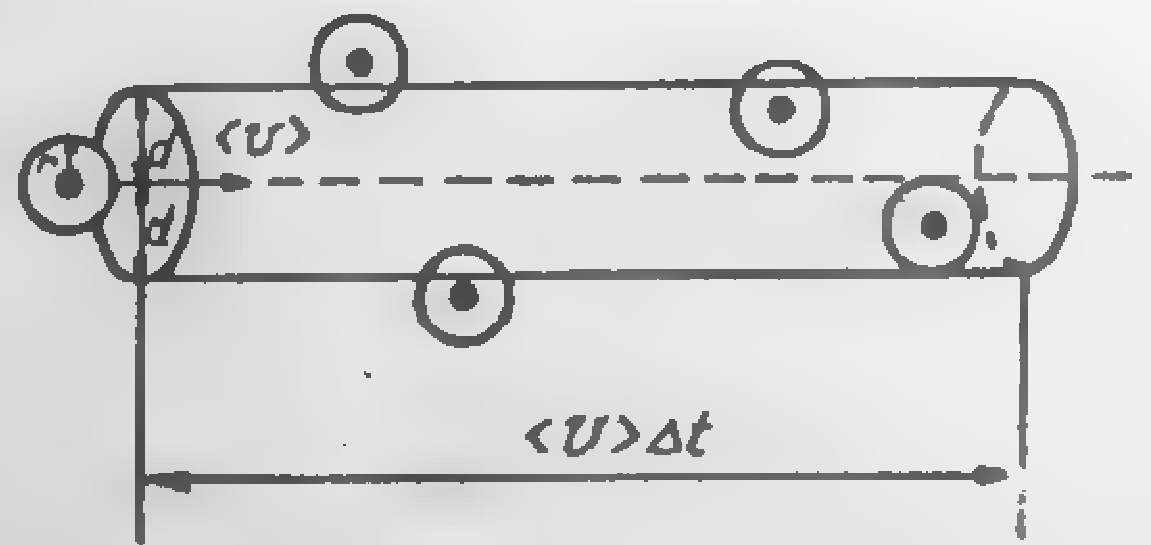
$$<\lambda> = \frac{<v>\Delta t}{<z>\Delta t} = \frac{<v>}{<z>}, \quad (4.1)$$

дзе $<v>$ — сярэдняя арыфметычная хуткасць малекул; $<z>$ — сярэдняя колькасць сутыкненняў кожнай малекулы за адзінку часу.



Рыс. 4.1.

Для вызначэння $<z>$ дапусцім, што ўсе малекулы газу, за выключэннем адной, нерухомыя і размеркаваны раўнамерна па аб'ёму. Абазначым эфектыўны дыяметр малекулы d. Тады малекула пры руху за час Δt сутыкнецца з усімі малекуламі, цэнтры якіх ляжаць унутры цыліндра з эфектыўным папярочным сячэннем $\sigma = \pi d^2$ і даўжынёй $<v>\Delta t$ (рыс. 4.2), г. зн. $N = nV = \pi d^2 n <v> \Delta t$, адкуль



Рыс. 4.2.

$$<z> = \pi d^2 n, \quad (4.2)$$

дзе n — колькасць малекул у адзінцы аб'ёму газу.

У сапраўднасці ўсе малекулы рухаюцца, і вынік сутыкнення дзвюх малекул залежыць ад іх адноснай хуткасці $<v_{адн}>$. Таму ў формулу

(4.2) замест $<v>$ павінна ўваходзіць $<v_{адн}>$. Калі хуткасці малекул размеркаваны па закону Максвела, то

$$<v_{адн}> = \sqrt{2} <v> .$$

Такім чынам, $<z>$ павінна быць павялічана ў $\sqrt{2}$ разоў:

$$<z> = \sqrt{2}\pi d^2 n <v> . \tag{4.3}$$

Колькасць малекул у адзінцы аб'ёму

$$n = N/V , \tag{4.4}$$

дзе $N = m/m_0$; $m_0 = M/N_A$.

Улічваючы, што $\rho = m/V$, формула (4.4) прыме выгляд

$$n = \rho N_A/M . \tag{4.5}$$

Падставім n з формулы (4.5) у раўнанне (4.3):

$$<z> = \sqrt{2}\pi d^2 <v> \rho \frac{N_A}{M} . \tag{4.6}$$

Паколькі $N_A = R/k$ і $\rho = pM/(RT)$, з выразу (4.6) вынікае

$$<z> = \frac{\sqrt{2}\,\pi\, d^2 <v>\, p}{kT} . \tag{4.7}$$

З улікам выразу (4.6) раўнанне (4.1) прыме выгляд

$$<\lambda> = \frac{M}{\sqrt{2}\,\pi\, d^2 N_A \rho} . \tag{4.8}$$

Падставім у раўнанне (4.1) замест $<z>$ яго значэнне з формулы (4.7):

$$<\lambda> = \frac{kT}{\sqrt{2}\,\pi\, d^2\, p} . \tag{4.9}$$

З формулы (4.9) вынікае, што пры пастаяннай тэмпературы па меры змяншэння ціску сярэдняя даўжыня свабоднага прабегу ўзрастае так, што

$$\langle\lambda\rangle p = \text{const}\,. \qquad (4.10)$$

Ведаючы сярэднюю даўжыню свабоднага прабегу і сярэднюю арыфметычную хуткасць, можна знайсці сярэдні час свабоднага прабегу малекул $\langle\tau\rangle$, г. зн. сярэдні час паміж паслядоўнымі сутыкненнямі малекул:

$$\langle\tau\rangle = \frac{\langle\lambda\rangle}{\langle v\rangle} = \frac{1}{4N_A d^2 p}\sqrt{\frac{MRT}{\pi}}\,. \qquad (4.11)$$

Такім чынам, сярэдняя даўжыня і сярэдні час свабоднага прабегу адваротна прапарцыйныя ціску газу.

Ацэнім $\langle\lambda\rangle$ і $\langle\tau\rangle$ малекулы азоту пры пакаёвай тэмпературы (T = = 300 K) і атмасферным ціску ($p = 10^5$ Па). Для малекулы азоту $d = 2 \cdot 10^{-10}$ м. Тады прабег паводле формулы (4.9) $\langle\lambda\rangle \approx 10^{-7}$ м. Паколькі сярэдняя арыфметычная хуткасць роўная прыкладна 300 м/с, то, згодна з формулай (4.11), $\langle\tau\rangle \approx 10^{-10}$ с.

Залежнасць $\langle\lambda\rangle$ малекул паветра ад ціску прыводзіцца ніжэй.

p, Па	10^5	10^2	10^{-1}	10^{-4}
$\langle\lambda\rangle$, м	$7 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-2}$	70

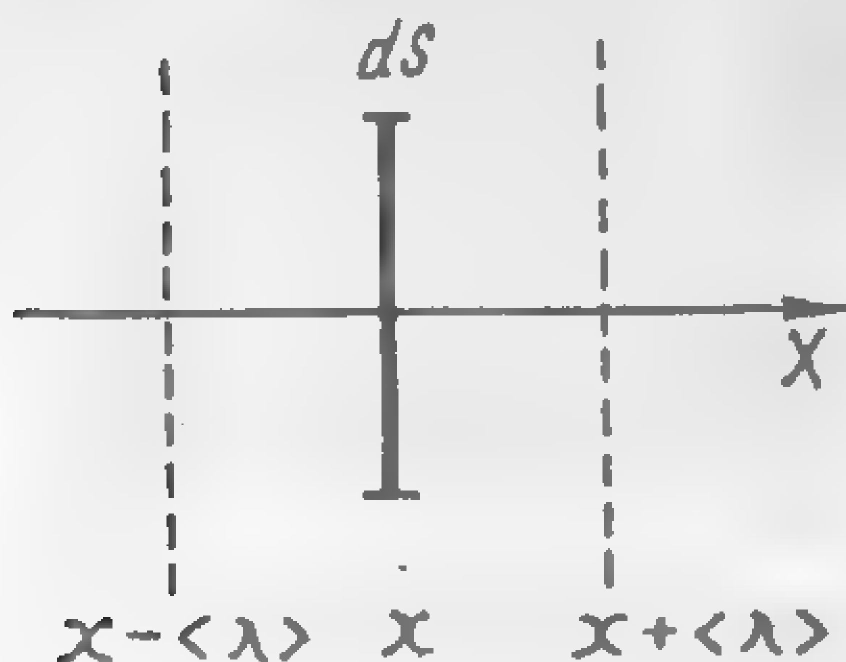
З формул (4.8) і (4.9) вынікае, што сярэдняя даўжыня свабоднага прабегу малекул не залежыць ад тэмпературы. Дослед паказвае, што такая залежнасць, хоць і слабая, існуе: з павышэннем тэмпературы $\langle\lambda\rangle$ узрастае. Гэта тлумачыцца тым, што, згодна з формуламі (4.8) і (4.9), сярэдняя даўжыня свабоднага прабегу малекул адваротна прапарцыйная папярочнаму сячэнню малекулы, а эфектыўны дыяметр вызначаецца адлегласцю паміж цэнтрамі малекул, пры якой сіла ўзаемадзеяння будзе роўная нулю. Як вядома, малекулы не з'яўляюцца цвёрдымі шарыкамі, таму эфектыўны дыяметр d змяншаецца з узрастаннем тэмпературы. Такім чынам, $\langle\lambda\rangle$ узрастае. Пры не вельмі нізкіх тэмпературах

$$d^2 = d_0^2\,\frac{1 + C/T}{1 + C/273}\,, \qquad (4.12)$$

дзе d_0 — эфектыўны дыяметр малекулы пры 0 °С; C — тэмпература Сёзерлянда.

4.2. Агульнае раўнанне пераносу

Дапусцім, што кожная малекула з'яўляецца носьбітам фізічнай велічыні G, якая залежыць ад x. Гэтай велічынёй можа быць маса, імпульс, энергія і г. д. У нераўнаважным стане велічыня G не застаецца пастаяннай.



Рыс. 4.3.

Няхай вось X накіравана ўздоўж градыента $\partial G/\partial x$. Размесцім пляцоўку dS перпендыкулярна восі X (рыс. 4.3). Для спрашчэння разліку прымем, што ўсе малекулы, якія праходзяць праз пляцоўку dS, апошні раз сутыкнуліся на адной і той жа адлегласці ад пляцоўкі, роўнай сярэдняй даўжыні свабоднага прабегу. Паколькі выраўноўванне канцэнтрацый малекул адбываецца толькі ў выніку ўзаемных сутыкненняў, то на шляху $<\lambda>$ канцэнтрацыя малекул у пучку не мяняецца і застаецца роўнай n_0 у стане раўнавагі ў плоскасці $x \pm <\lambda>$. Велічыня G на адлегласці $<\lambda>$ ад пляцоўкі

$$G(x \pm <\lambda>) = G(x) \pm <\lambda> \frac{\partial G(x)}{\partial x} .$$

Тады кожная малекула ў напрамку дадатных значэнняў восі X з'яўляецца носьбітам фізічнай велічыні

$$G(x) - <\lambda> \frac{\partial G(x)}{\partial x} .$$

Можна лічыць, што паток малекул, якія рухаюцца ў напрамку восі X і праходзяць праз пляцоўку dS за час Δt (гл. § 2.1), роўны

$$dN_1 = \frac{1}{6} n_0 <v> dS\, dx , \qquad (4.13)$$

дзе n_0 — канцэнтрацыя малекул у стане раўнавагі.

Паток $d\Phi_G^{(+)}$ у напрамку дадатных значэнняў восі X праз пляцоўку dS за час dt роўны

$$d\Phi_G^{(+)} = [G(x) - < \lambda > \frac{\partial G(x)}{\partial x}]\, dN_1 . \qquad (4.14)$$

Пасля падстаноўкі ў формулу (4.14) замест dN_1 яго значэння з выразу (4.13) атрымаем

$$d\Phi_G^{(+)} = \frac{1}{6} n_0 <v> [G(x) - <\lambda> \frac{\partial G(x)}{\partial x}] dS\, dt . \quad (4.15)$$

Патох $d\,\Phi_G^{(-)}$ у напрамку адмоўных значэнняў восі X з улікам знакаў у раўнанні (4.15)

$$d\,\Phi_G^{(-)} = -\frac{1}{6} n_0 <v> [G(x) + <\lambda> \frac{\partial G(x)}{\partial x}] dS\, dt . \quad (4.16)$$

Такім чынам, сумарны паток $d\Phi_G$, згодна з выразамі (4.15) і (4.16), у дадатным напрамку восі X у пункце x

$$d\Phi_G = d\Phi_G^{(+)} + d\Phi_G^{(-)} = -\frac{1}{3} n_0 <\lambda> \frac{\partial G(x)}{\partial x} dS\, dt . \quad (4.17)$$

Раўнанне (4.17) з'яўляецца асноўным раўнаннем пераносу фізічнай велічыні G.

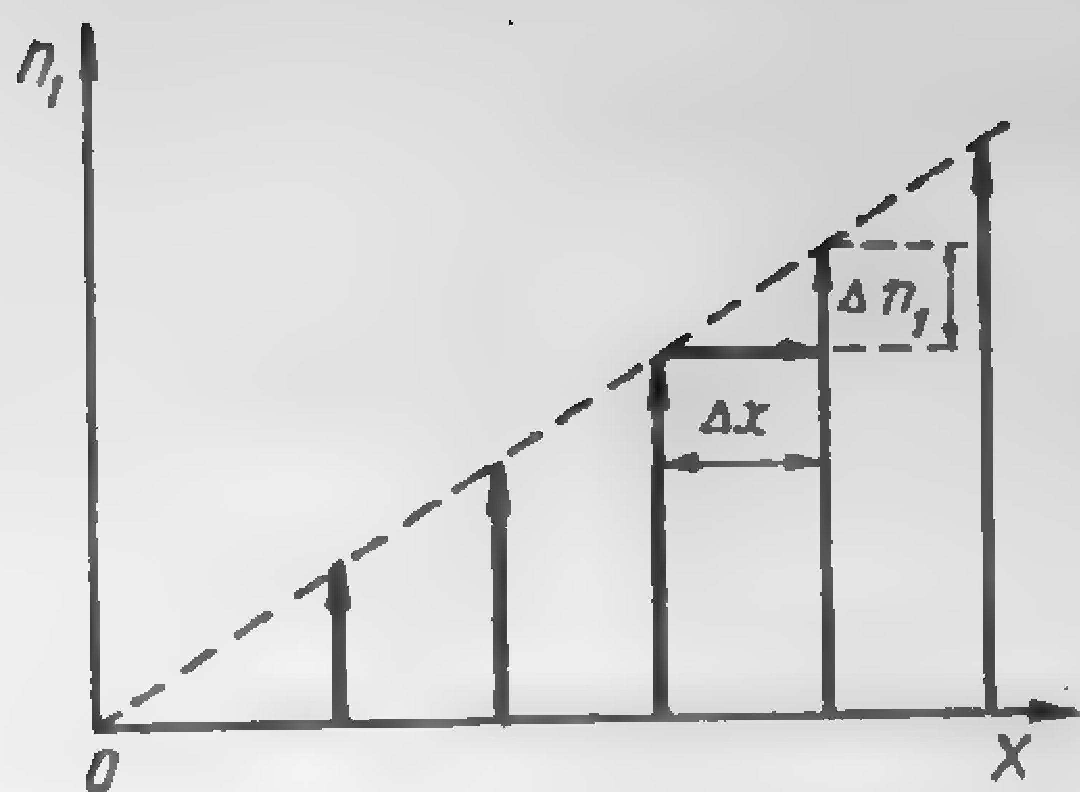
4.3. Дыфузія

Пры дыфузіі адбываецца перамешванне малекул газу, абумоўленае іх цеплавым рухам. Найбольш простымі выпадкамі дыфузіі з'яўляюцца самадыфузія і ўзаемадыфузія.

Калі ў некаторым аб'ёме знаходзіцца толькі адзін газ, канцэнтрацыя якога неаднолькавая, то адбываецца дыфузія малекул газу ў асяроддзі таго ж самага газу, г. зн. самадыфузія. У працэсе ўзаемадыфузіі ў газе змешваюцца малекулы розных відаў.

Разгледзім самадыфузію газаў. Няхай малекулы аднаго газу раўнамерна запаўняюць пасудзіну. Змесцім у некаторы аб'ём газу невялікую колькасць радыеактыўнай разнавіднасці малекул таго ж газу і будзем сачыць за іх распаўсюджваннем. У выніку сутыкненняў малекул пачынаецца выраўноўванне іх канцэнтрацыі. Няхай канцэнтрацыя радыеактыўных малекул $n_1(x)$. Механізм узнікнення такой самадыфузіі паказаны на рыс. 4.4. У нашым выпадку велічыня G ёсць колькасць рэчыва, якое пераносіць адна радыеактыўная малекула: $G = n_1/n_0$, дзе n_0 — канцэнтрацыя малекул у стане раўнавагі. Тады дыфузійны паток радыеактыўных малекул $d\Phi_{n_1}$ (рыс. 4.4) у адпаведнасці з формулай (4.17)

$$d\Phi_{n_1} = -\frac{1}{3} <\lambda> \frac{\partial n_1}{\partial x} dS\, dt . \quad (4.18)$$



Рыс. 4.4.

Памножым роўнасць (4.18) на масу малекулы, атрымаем

$$dm = -D\frac{\partial\rho}{\partial x}\,dS\,dt\,, \qquad (4.19)$$

дзе $dm = m_0 d\Phi_{n_1}$ — колькасць рэчыва, якое прайшло за час dt праз пляцоўку dS. Велічыня

$$D = \frac{1}{3}\langle v\rangle\langle\lambda\rangle \qquad (4.20)$$

называецца каэфіцыентам дыфузіі.

Раўнанне (4.19) называюць раўнаннем дыфузіі (або раўнаннем Фіка). Яно сцвярджае: колькасць рэчыва, што дыфузуе за прамежак часу dt праз пляцоўку dS, перпендыкулярную напрамку, уздоўж якога праходзіць дыфузія, прапарцыйная градыенту шчыльнасці $\partial\rho/\partial x$, плошчы пляцоўкі dS і часу dt. Для газаў пры нармальных умовах $D = 0{,}1 - 1$ см^2 /с, для вадкасцей — 1 см^2 /сут.

У выпадку ўзаемадыфузіі тэарэтычны разлік каэфіцыенту больш складаны. Аказваецца, што для двух газаў каэфіцыент дыфузіі першага газу ў другі D_{12} роўны каэфіцыенту дыфузіі другога газу ў першы D_{21} ($D_{12} = D_{21}$), г. зн.

$$D_{12} = \frac{n_1 D_2 + n_2 D_1}{n_1 + n_2}\,, \qquad (4.21)$$

дзе n_1 і n_2 — канцэнтрацыі малекул першага і другога газаў; D_1 і D_2 — каэфіцыенты самадыфузіі першага і другога газаў.

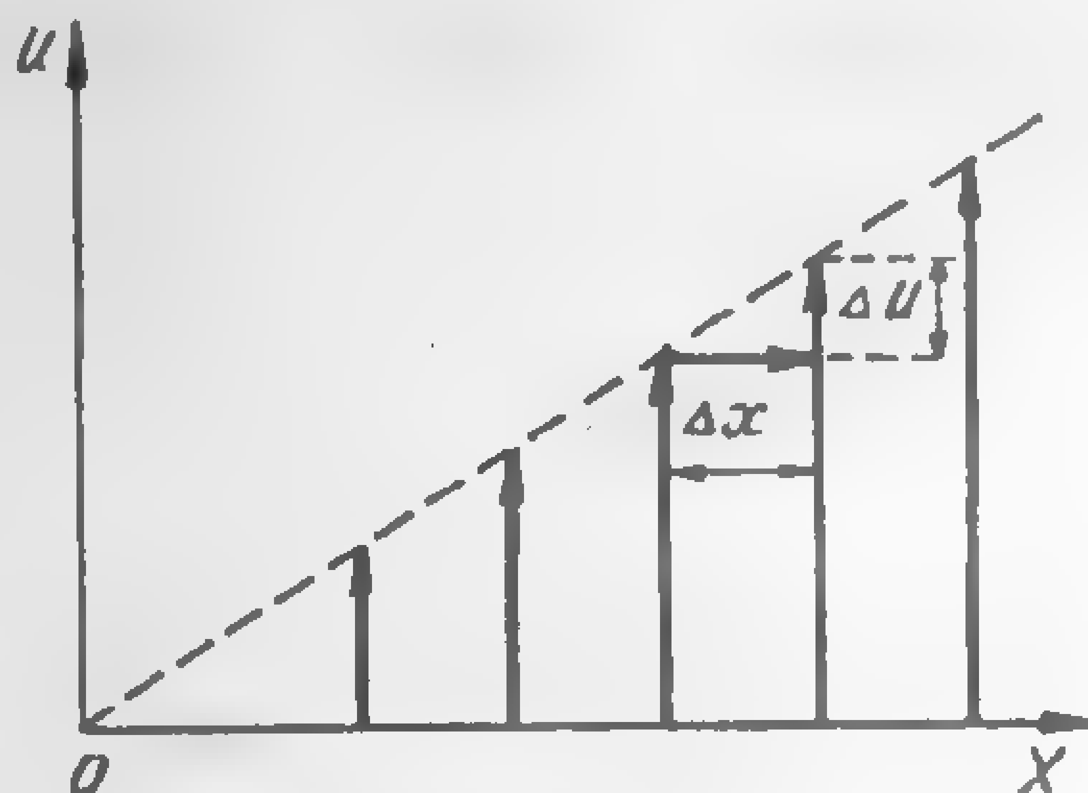
Раўнанне (4.21) справядлівае толькі ў тым выпадку, калі ўзаемадыфузія адбываецца пры пастаянных ціску і тэмпературы. У гэтым выпадку

$$n_1(x) + n_2(x) = \text{const};\; p = \text{const};\; T = \text{const}\,.$$

Аднак $n_1(x)$ і $n_2(x)$ не з'яўляюцца пастаяннымі велічынямі. З цягам часу працэс узаемадыфузіі ў газе павінен прывесці да выраўноўвання канцэнтрацый $n_1(x)$ і $n_2(x)$.

4.4. Вязкасць

Вязкасць газаў (унутранае трэнне) абумоўлена пераносам імпульсу ад малекул больш рухомага пласта да малекул больш павольнага пласта, і наадварот. Гэты перанос адбываецца пры перамешванні малекул суседніх пластоў у выніку цеплавога руху і іх сутыкненняў. Няхай паток газу рухаецца ў напрамку восі X (рыс. 4.5). Разаб'ём яго ўмоўна на пласты, якія рухаюцца з рознымі хуткасцямі u. Абазначым Δx адлегласць паміж пластамі, хуткасці якіх адрозніваюцца на Δu. У выніку цеплавога руху малекулы пералятаюць з аднаго пласта газу ў другі і пераносяць імпульс mu упарадкаванага руху. Пласт, які хутка рухаецца, тармозіцца, а павольны — паскараецца. У гэтым і заключаецца механізм узнікнення сілы ўнутранага трэння паміж пластамі газу, што рухаюцца з рознымі хуткасцямі (рыс. 4.5). У дадзеным выпадку кожная малекула перадае імпульс накіраванага руху



Рыс. 4.5.

$$G = m_0 u\,. \tag{4.22}$$

Тады раўнанне (4.17) з улікам выразу (4.22) прыме выгляд

$$d\Phi_{m_0 u} - \frac{1}{3}\, n_0 <v> <\lambda> m_0\, \frac{\partial u}{\partial x}\, dS\, dt\,. \tag{4.23}$$

Велічыня $d\Phi_{m_0 u}$ роўная імпульсу сілы $dFdt$, які перадаецца малекуламі газу ад аднаго пласта другому, г. зн.

$$d\Phi_{m_0 u} = dF\,dt\,. \tag{4.24}$$

Падставім у выраз (4.24) замест $d\Phi_{m_0 u}$ яго значэнне з формулы (4.23), атрымаем

$$dF = -\frac{1}{3}\, n_0 <v> <\lambda> m_0\, \frac{\partial u}{\partial x}\, dS\,. \tag{4.25}$$

Выраз (4.25) для dF можна перапісаць у выглядзе

$$dF = -\eta \frac{\partial u}{\partial x} dS . \qquad (4.26)$$

Велічыня

$$\eta = \frac{1}{3} n_0 <v> <\lambda> m_0 = \frac{1}{3} \rho <v> <\lambda> \qquad (4.27)$$

называецца каэфіцыентам дынамічнай вязкасці. Згодна з формулай (4.12), раўнанне (4.27) можна запісаць так:

$$\eta = \eta_0 \frac{1 + C/273}{1 + C/T} . \qquad (4.28)$$

Формула (4.26) называецца раўнаннем вязкасці (або раўнаннем Ньютана). Сіла dF накіравана ў адным з сумежных пластоў па напрамку руху газу, а ў другім — насустрач. Такім чынам, сіла дзейнічае ў газе паміж асобнымі яго пластамі, якія рухаюцца адзін адносна другога, таму яе і называюць сілай унутранага трэння. Для газаў пры 20 °C і нармальным атмасферным ціску $\eta \approx 10^{-5}$ Па · с.

Акрамя дынамічнай вязкасці, карыстаюцца паняццямі цякучасці і кінематычнай вязкасці. Цякучасць φ — гэта велічыня, адваротная дынамічнай вязкасці: $\varphi = 1/\eta$.

Кінематычнай вязкасцю ν называецца стасунак дынамічнай вязкасці η да шчыльнасці рэчыва ρ:

$$\nu = \eta/\rho.$$

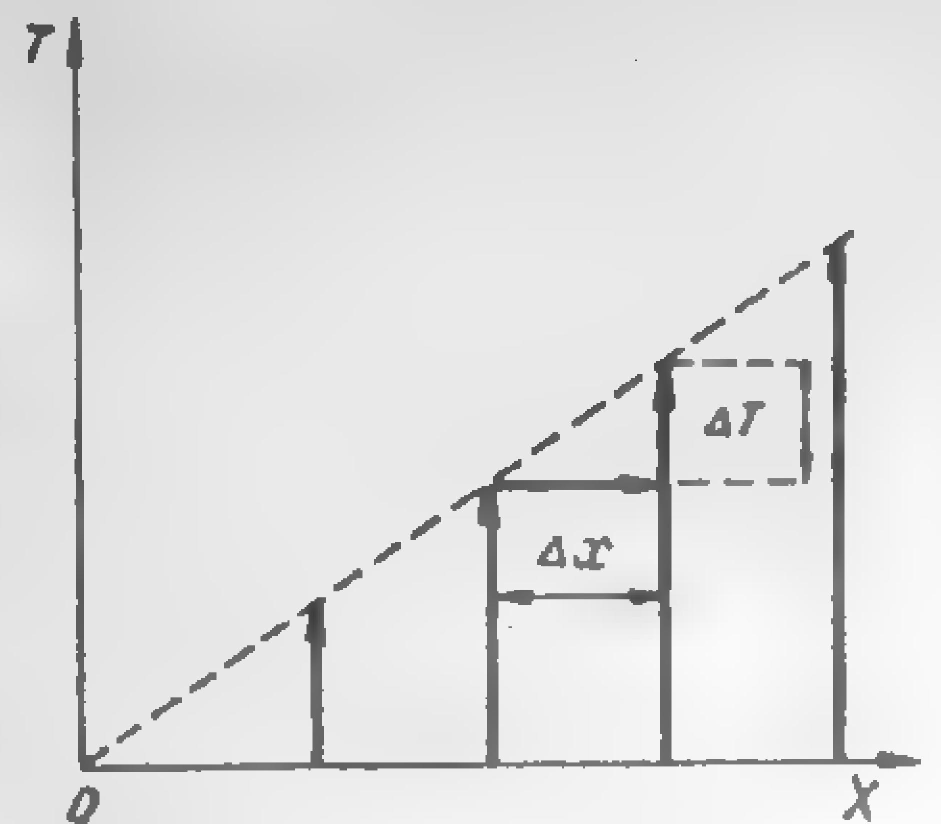
4.5. Цеплаправоднасць

Цеплаправоднасць у газах звязана з пераносам малекуламі энергіі. Механізм гэтага працэсу наступны: малекулы, якія знаходзяцца ў розных месцах, маюць розную сярэднюю кінетычную энергію, абумоўленую розніцай тэмператур. З прычыны хаатычнасці свайго руху малекулы бесперапынна пераходзяць з аднаго месца ў другое і пераносяць энергію, уласцівую месцу, якое яны пакідаюць. Такім чынам, рух малекул прыводзіць да перамяшчэння патоку цеплыні (рыс. 4.6). Велічыня G у раўнанні (4.17) уяўляе сабой сярэднюю кінетычную энергію паступальнага руху адной малекулы. З формулы (3.5) вынікае

$$G = \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{C_V}{N_A} T . \qquad (4.29)$$

Паток цеплыні $d\Phi_G$ абазначым dQ. З улікам выразу (4.29) раўнанне (4.17) прыме выгляд

$$dQ = -\frac{1}{3} n_0 <v> <\lambda> \frac{C_V}{N_A} \frac{\partial T}{\partial x} dS dt \,. \quad (4.30)$$



Рыс. 4.6.

Формулу (4.30) можна запісаць наступным чынам:

$$dQ = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} dS\, dt \,. \quad (4.31)$$

Велічыня

$$\kappa = \frac{1}{3} n_0 <v> <\lambda> \frac{C_V}{N_A} = \frac{1}{3}\rho <v> <\lambda> c_V \quad (4.32)$$

называецца каэфіцыентам цеплаправоднасці. Тут $\rho = n_0 m_0$ — шчыльнасць газу; $c_V = C_V / (N_A m_0)$ — удзельная цеплаёмістасць газу пры пастаянным аб'ёме.

Раўнанне (4.31) з'яўляецца раўнаннем цеплаправоднасці газаў або раўнаннем Фур'е: колькасць энергіі dQ, якая праходзіць за час dt праз пляцоўку dS, нармальную да той лініі, уздоўж якой цячэ паток энергіі, прапарцыйная градыенту тэмпературы $\partial T/\partial x$, велічыні пляцоўкі dS і часу dt. Знак «мінус» паказвае, што паток цеплыні накіраваны ў бок памяншэння тэмпературы.

Рэчывы з высокім каэфіцыентам цеплаправоднасці называюць добрымі праваднікамі цеплыні, а з малым — слабымі. Лепшымі праваднікамі з'яўляюцца металы; горшымі — дрэва, шкло, жывёльныя і раслінныя тканкі; дрэннымі — газы і вадкасці (за выключэннем вадкіх металаў). Напрыклад, шкляны лямец з'яўляецца лепшым цеплаізаляцыйным матэрыялам.

4.6. Залежнасць каэфіцыентаў пераносу ад ціску і тэмпературы

Малекулярна-кінетычная тэорыя дазволіла ўстанавіць тры з'явы пераносу: дыфузію, вязкасць і цеплаправоднасць. У аснове гэтых з'яў ляжыць перамяшчэнне малекул у працэсе іх хаатычнага руху і сутыкненняў адна з адной. Паміж каэфіцыентамі з'яў пераносу існуе

аднозначная сувязь, якая абумоўлена адзінствам механізма з'яў пераносу. У выніку супастаўлення выразаў (4.20), (4.27) і (4.32) атрымліваем дачыненне

$$\eta = D\rho \tag{4.33}$$

і судачыненне

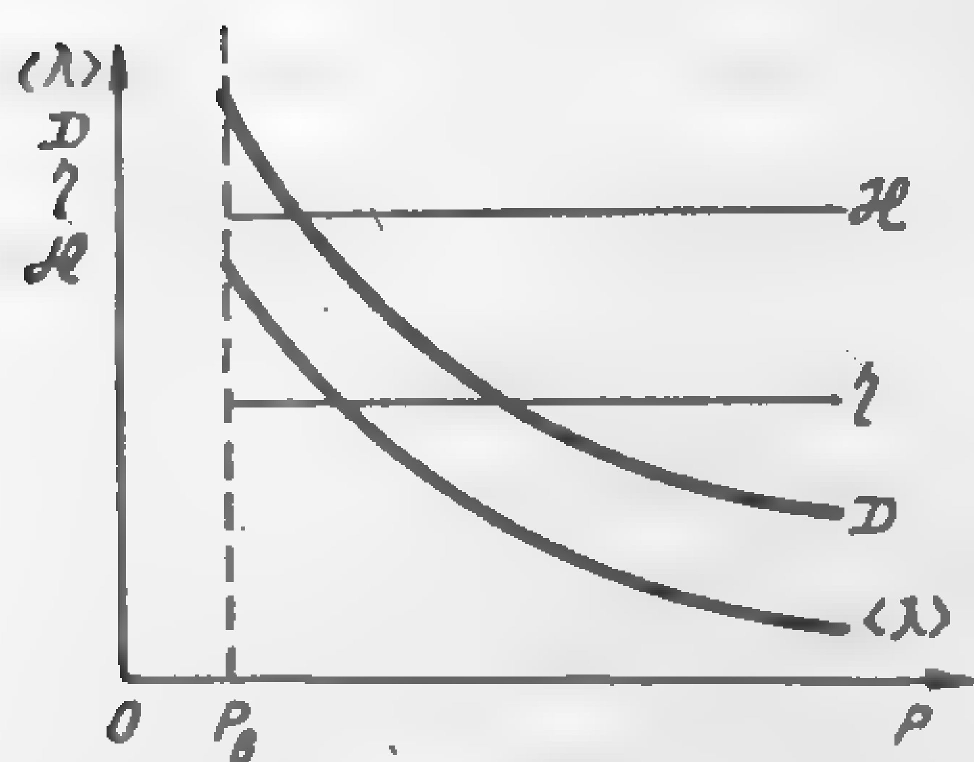
$$\varkappa = D\rho c_V = \eta c_V . \tag{4.34}$$

Роўнасці (4.33) і (4.34) пацвярджаюць наяўнасць сувязі паміж каэфіцыентамі з'яў пераносу, што абумоўлена аднолькавай фізічнай прыродай гэтых з'яў.

Разгледзім залежнасць каэфіцыентаў пераносу ад ціску згодна з формуламі (4.20), (4.27) і (4.32).

Паколькі $\langle v \rangle$ не залежыць ад ціску, а $\langle \lambda \rangle \sim 1/p$, то каэфіцыент дыфузіі $D \sim 1/p$. Тады формулу (4.20) зручна запісаць у выглядзе

$$Dp = \text{const.} \tag{4.35}$$



Рыс. 4.7.

Раўнанне (4.35) выконваецца ў досыць шырокім інтэрвале ціскаў (рыс. 4.7).

Пры пастаяннай тэмпературы $\rho \sim p$, $\langle \lambda \rangle \sim 1/p$, $\langle v \rangle$ і c_V не залежаць ад ціску. Таму каэфіцыент цеплаправоднасці $\varkappa$, як гэта вынікае з формулы (4.32), не залежыць ад ціску (гл. рыс. 4.7), што пацвярджаецца эксперыментальна.

Разгледзім залежнасць каэфіцыентаў пераносу ад тэмпературы. Каэфіцыент дыфузіі $D \sim \sqrt{T}$, паколькі пры $p = \text{const}$, $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$, а $\langle \lambda \rangle = \text{const}$. У сапраўднасці пры павышэнні тэмпературы D расце некалькі хутчэй. Гэта тлумачыцца тым, што з павышэннем тэмпературы змяншаецца эфектыўнае папярочнае сячэнне малекулы, што прыводзіць да дадатковага павелічэння $\langle \lambda \rangle$, а значыць, і D.

Калі пры пастаянным ціску $\rho \sim 1/T$, $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$, $\langle \lambda \rangle$ і c_V не залежыць ад тэмпературы, то каэфіцыенты ўнутранага трэння η і цеплаправоднасці $\varkappa$ прапарцыйныя $1/\sqrt{T}$. У сапраўднасці з павелічэннем тэмпературы каэфіцыенты η і $\varkappa$ памяншаюцца больш павольна, чым пры судачыненні $\sim 1/\sqrt{T}$. Гэта тлумачыцца тым, што

з узрастаннем T памяншаецца эфектыўнае папярочнае сячэнне малекул, а гэта прыводзіць да ўзрастання $\langle\lambda\rangle$, а значыць, і да больш павольнага памяншэння η і $\varkappa$.

4.7. Вакуум. Фізічныя з'явы ў моцна разрэджаных газах

Калі газ з пасудзіны адпампоўваць, то з паніжэннем ціску колькасць сутыкненняў малекул змяншаецца, а сярэдняя даўжыня свабоднага прабегу іх узрастае. Пры дастатковай разрэджанасці сутыкненні паміж малекуламі на шляху ад сценкі да сценкі будуць рэдкімі. Таму ў дадзеным выпадку ўласцівасці газу вызначаюцца не міжмалекулярнымі сутыкненнямі, а сутыкненнямі малекул са сценкамі пасудзіны. Газ называецца *ўльтраразрэджаным*, калі яго шчыльнасць настолькі малая, што сярэдняя даўжыня свабоднага прабегу малекул можа быць параўнана з лінейнымі памерамі пасудзіны. Такі стан газу называецца таксама *вакуумным*. У табл. 4.1 прыведзены характарыстыкі чатырох ступеняў вакууму: пры нізкім вакууме сярэдняя даўжыня свабоднага прабегу малекул малая ў параўнанні з памерамі пасудзіны; пры сярэднім сярэднюю даўжыню свабоднага прабегу і памеры пасудзіны можна параўнаць па велічыні; пры высокім і звышвысокім сярэдняя даўжыня свабоднага прабегу вялікая ў параўнанні з памерамі пасудзіны. Колькаснай мерай вакууму з'яўляецца ціск газу. Пры памерах пасудзіны ~ 10 см могуць быць названы пэўныя інтэрвалы ціскаў для розных ступеняў вакууму. Да нізкага вакууму адносіцца вобласць ціскаў ад 10^{5} да 130 Па, да сярэдняга — 130 — 0,1, да высокага — 0,1 — $1 \cdot 10^{-4}$, да звышвысокага — ад $1 \cdot 10^{-5}$ Па і ніжэй. Паняцце вакууму адноснае. Чым меншыя памеры пасудзіны, тым пры меншым ціску наступае стан вакууму, і наадварот. Напрыклад, для газу, які знаходзіцца ў порыстых целах з лінейнымі памерамі пор $\approx$ $\approx 10^{-8}$ м, стан пры нармальных атмасферных умовах ужо магчыма лічыць вакуумам, таму што малекулы газу будуць праходзіць праз гэтыя поры без сутыкненняў паміж сабой.

У стане вакууму градыент $\partial T/\partial x$ роўны нулю. Сутыкненні паміж малекуламі практычна адсутнічаюць. Яны ляцяць па прамых лініях ад адной сценкі пасудзіны да другой і пры сутыкненні са сценкамі абменьваюцца з імі энергіямі. Такім шляхам малекулы перадаюць энергію ад больш нагрэтай сценкі да менш нагрэтай. Таму лепш гаварыць не пра цеплаправоднасць газаў, а пра цеплаперадачу, якая залежыць ад ціску. Чым меншы ціск, тым меншая цеплаперадача. Залежнасць цеплаперадачы ад ціску выкарыстоўваецца ў так званых пасудзінах Дзьюара (рыс. 4.8), якія маюць падвойныя сценкі. У прасторы паміж гэтымі сценкамі створан высокі вакуум, таму цепла-

Табліца 4.1

Характарыстыка	Вакуум			
	нізкі	сярэдні	высокі	звышвысокі
Ціск, Па	10^5—130	130—0,1	0,1—10^{-4}	10^{-5} і ніжэй
Колькасць малекул у 1 $см^3$	10^{19}—10^{16}	10^{16}—10^{13}	10^{13}—10^{10}	10^{10} і менш
Цеплаправоднасць і вязкасць	Ад ціску не залежаць	Ад ціску залежаць	Прапарцыйныя ціску	Адсутнічаюць
Сярэдняя даўжыня свабоднага прабегу (для паветра пры 20 ^oC)	Істотна меншая за памеры пасудзіны	Меншая ці роўная памеру пасудзіны	Большая за памеры пасудзіны	Большая за памеры пасудзіны
Тэмпература кіпення вады, ^oC	100 — 17,5	17,5 — -66,7	-66,7 — -100	-100 — -180

перадача паміж імі вельмі малая, а для памяншэння яе пры выпраменьванні цеплыні сценкі пакрываюць тонкім люстраным пластом серабра.

Рыс. 4.8.

Ва ўмовах вакууму дыфузія адсутнічае, таму што час выраўноўвання канцэнтрацый вельмі малы. Градыент шчыльнасці $\partial\rho/\partial x = 0$.

Вязкасць у газе пры малых цісках адсутнічае ў тым сэнсе, у якім яна існуе пры больш высокім ціску. Гэта прыводзіць да таго, што цячэнне ультраразрэджанага газу адбываецца інакш, чым цячэнне газу пры нармальных умовах. Гэта цячэнне называюць *малекулярным*, а працэс выцякання газу праз порыстыя перагародкі — *малекулярнай эфузіяй*.

Разгледзім гэтую з'яву. Пасудзіна падзелена на дзве часткі порыстай перагародкай (рыс. 4.9). У кожнай з дзвюх частак знаходзіцца адзін і той жа газ пры тэмпературах T_1 і T_2. Ва ўмовах раўнавагі колькасць малекул, якія пералятаюць з левай часткі пасудзіны ў правую, роўная колькасці малекул, якія пералятаюць з правай часткі ў левую за адзін і той жа час. Паколькі малекулы разрэджанага газу будуць рухацца насустрач адна другой без сутыкненняў, то выконваецца роўнасць

$$\frac{1}{6} n_1 <v_1> S_{эф}\, dt = \frac{1}{6} n_2 <v_2> S_{эф}\, dt, \qquad (4.36)$$

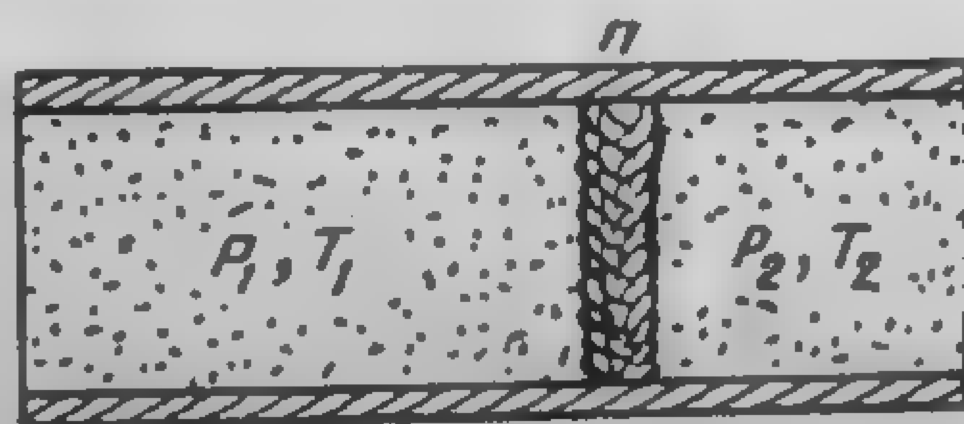
дзе $S_{эф}$ — эфектыўная сумарная «плошча» пор у перагародцы.

Улічваючы формулы (2.17) і (2.55) з раўнання (4.36), атрымаем умову раўнавагі ў звышразраджаных газах пры розных тэмпературах:

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}, \qquad (4.37)$$

дзе p_1 і p_2 — ціскі ультраразрэджанага газу ў першай і другой частцы пасудзіны адпаведна.

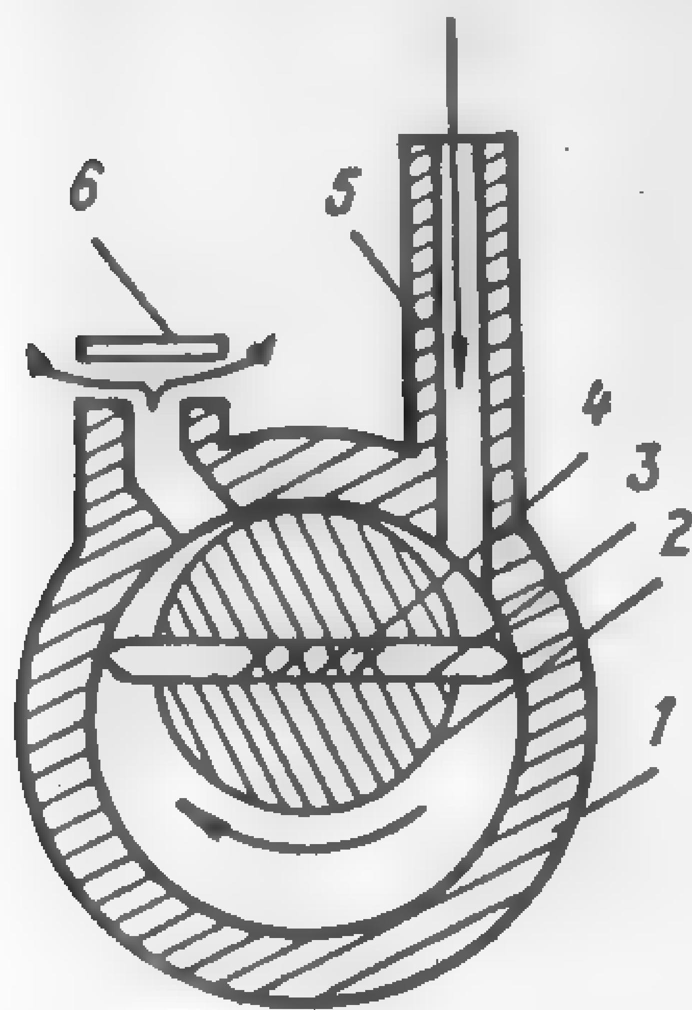
Раўнанне (4.37) азначае, што ў той частцы пасудзіны, дзе тэмпература большая, ціск таксама будзе большы. Тлумачыцца гэта тым, што ў ультраразрэджаным газе малекулы рухаюцца незалежна адна ад другой і рознасць тэмператур не можа выклікаць рух усяго газу.



Рыс. 4.9.

4.8. Атрыманне і вымярэнне вакууму

Прылады, якія выкарыстоўваюць для выдалення газу і пары з замкнёнага аб'ёму з мэтай атрымання вакууму, называюць *вакуумнымі помпамі.* Па прынцыпу дзсяння яны падзяляюцца на фарвакуумныя і дыфузійныя. Фарвакуумныя помпы працуюць непасрэдна супраць атмасфернага ціску.

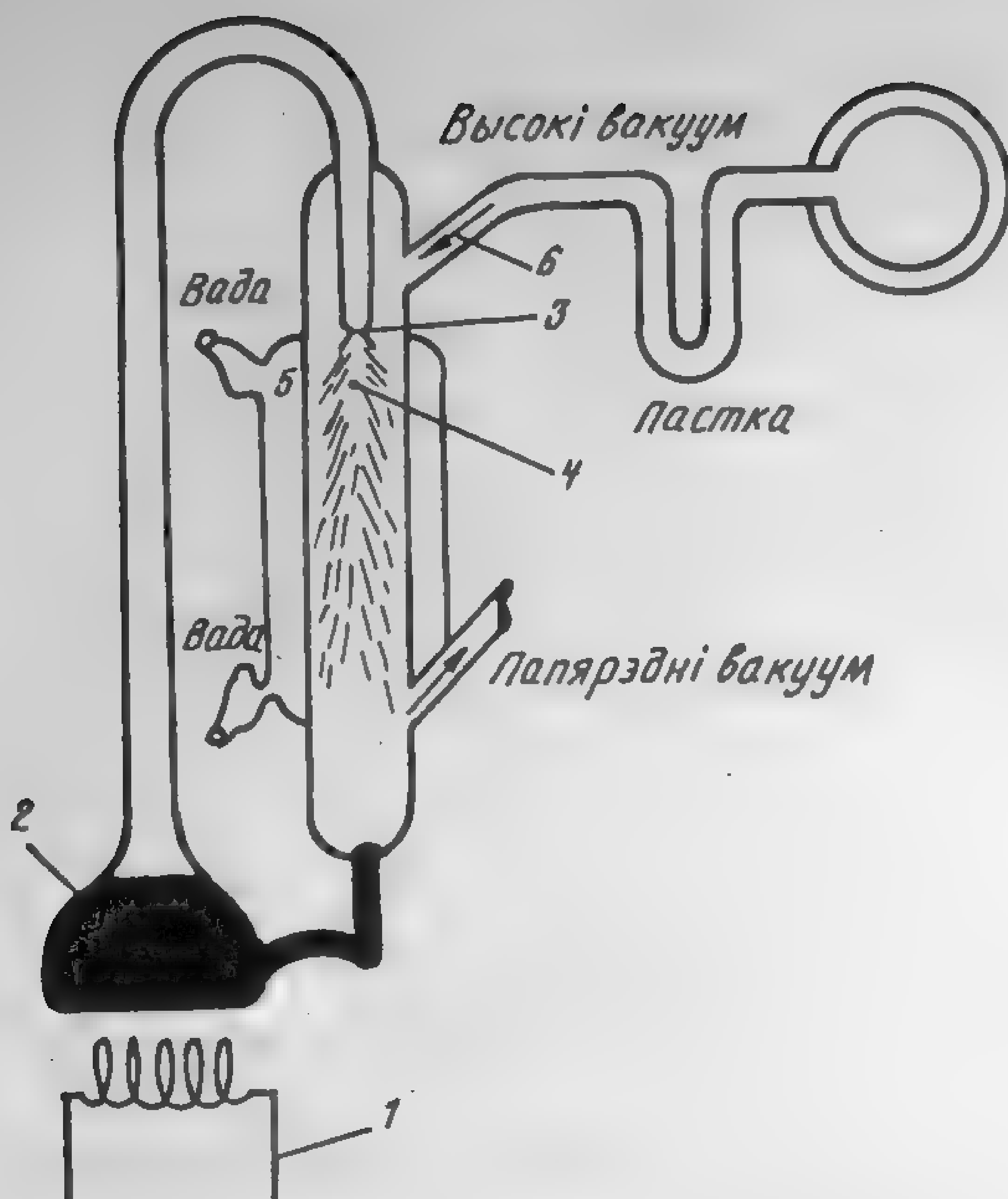


Рыс. 4.10.

Адным з відаў гэтых помп з'яўляюцца ратацыённыя масляныя помпы, якія прымяняюць для атрымання нізкага і сярэдняга вакууму. Яны складаюцца з металічнага цыліндра *1*, унутры якога эксцэнтрычна верціцца ротар *2* (рыс. 4.10). Верхняя частка паверхні ротара шчыльна прылягае да ўнутранай паверхні цыліндра. У прарэзь ротара ўваходзяць лопасці *3*, якія спружынай *4* шчыльна прыціскаюцца да ўнутранай паверхні цыліндра.

Пры вярчэнні ротара адна з лопасцей засмоктвае газ з пасудзіны *5* у поласць помпы і стварае тым самым разрэджанне. Другая лопасць, захапіўшы порцыю газу з пасудзіны, выштурхоўвае яе праз выхадную адтуліну *6*. Гэтая аперацыя паўтараецца. Для лепшай герметызацыі і змазвання частак, якія верцяцца, помпу змяшчаюць у кажух, што напоўнены маслам. Пры дапамозе такіх помпаў можна атрымаць ціск да 0,133 Па.

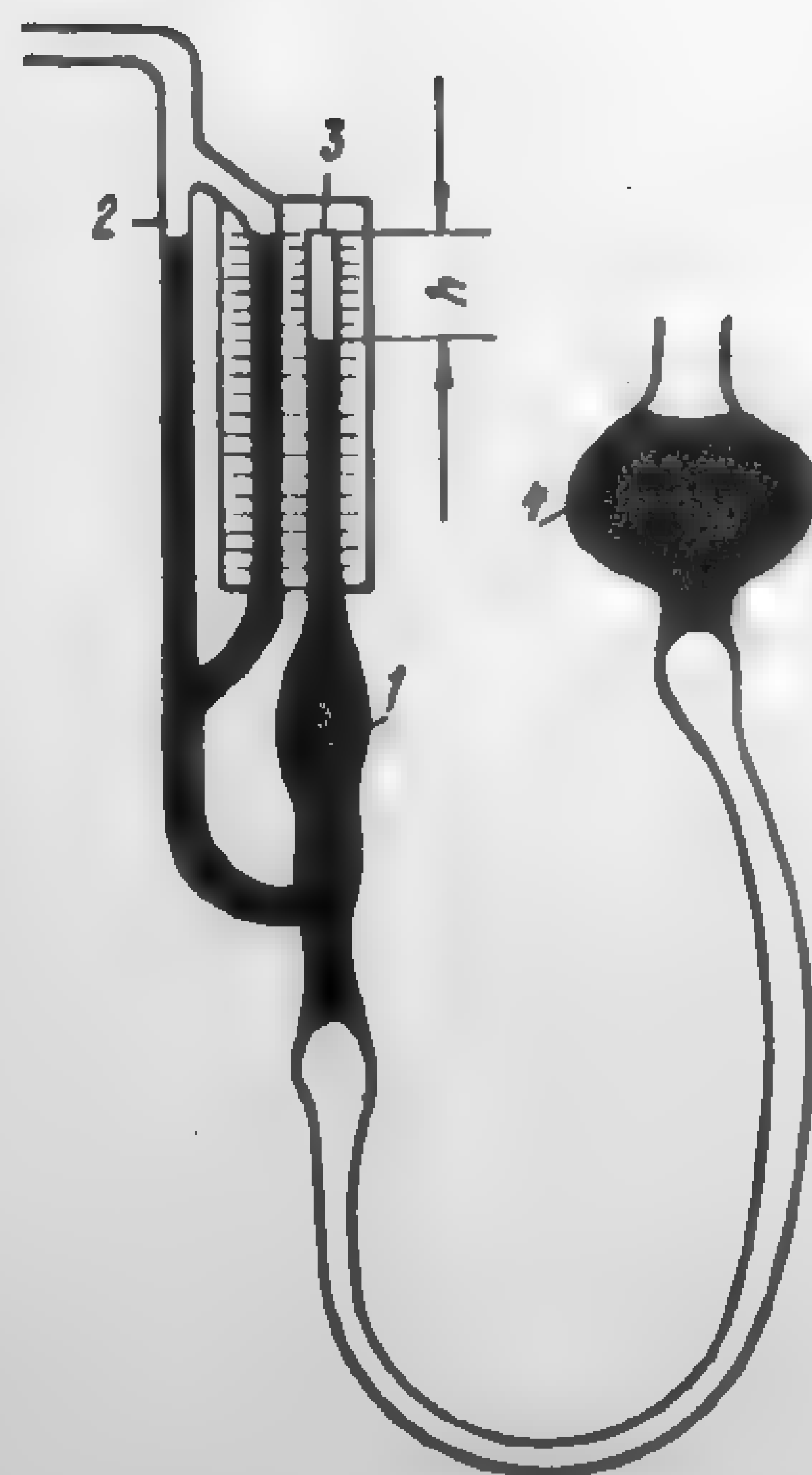
Для атрымання высокага вакууму могуць выкарыстоўвацца ртутныя дыфузійныя помпы, якія патрабуюць для нармальнай работы папярэдняга разрэджання (рыс. 4.11). Яны ствараюць высокі вакуум ($p \approx$ $\approx 0{,}1 - 10^{-4}$ Па). Ртуць *2*, якая знаходзіцца ў пасудзіне, награецца пры дапамозе крыніцы цеплыні *1* да кіпення. Утвораная пара вырываецца з вялікай хуткасцю з сапла *3* і трапляе ў халадзільнік *4*. Яна ахалоджваецца вадой, што цыркулюе ў спецыяльнай кашулі *5*. Трубка *6* злучае помпу з пасудзінай, у якой пры дапамозе ратацыённай маслянай помпы ўжо створаны сярэдні вакуум. Малекулы газу, якія адпампоўваецца, дыфузуюць у струмень пары ртуці і трапляюць з ёю ў ніжнюю частку трубкі. Струмень ртутнай пары перашкаджае зваротнаму руху малекул газу ў пасудзіну, з якой ён адпампоўваецца. З-за высокай пругкасці пары ртуці пры пакаёвай тэмпературы ртутныя дыфузійныя помпы не дазваляюць атрымліваць ціск ніжэй за 0,1—0,01 Па, таму іх выкарыстоўваюць у спалучэнні з вакуумнымі пасткамі, якія ахалоджваюць звычайна вадкім азотам. Пры дапамозе ртутных дыфузійных помпаў з пасткамі можна атрымаць высокі вакуум. У апошні час у такіх помпах замест ртуці выкарыстоўваюцца арганічныя вадкасці з малой пругкасцю пары (парафіны, дыбутылфталат і інш.).



Рыс. 4.11.

Для атрымання звышвысокага вакууму выкарыстоўваюцца спецыяльныя метады, з дапамогай якіх адпампаваны газ не выводзіцца вонкі, а звязваецца ў самой помпе спецыяльнымі рэчывамі — *гетэрамі.*

Манометры для вымярэння ціску ніжэй 0,1 МПа называюцца *вакуумметрамі.* Для вымярэння нізкага вакууму выкарыстоўваюцца вадкасныя манометры або механічныя вакуумметры, а сярэдняга і высокага — вакуумметры (або манометры) Мак-Леода (рыс. 4.12). Дзеянне такога манометра заснавана на павелічэнні ціску, які вымяраецца ў выніку змяшчэння часткі аб'ёму, што займае газ. Асноўным элементам манометра з'яўляецца балон *1*, які ў верхняй частцы злучаны з капілярам з запаяным канцом *3*. У ніжняй частцы гэты балон з дапамогай трубкі злучаецца з пасудзінай, у якой вымяраецца ціск. Паралельна трубцы прыпаяны капіляр *2* такім



Рыс. 4.12.

жа дыяметрам, што і капіляр *3*. Акрамя таго, гумавай трубкай балон злучаны з адкрытай пасудзінай *4*, у якой знаходзіцца ртуць. Ціскі газу ў балоне і ў пасудзіне, з якой адпампоўваюць газ, у момант вымярэння аднолькавыя. Для вымярэння ціску p_x пасудзіну *4* падымаюць уверх да таго часу, пакуль не аддзеліцца з дапамогай ртуці газ аб'ёмам V_x у балоне *1*. Пры далейшым падыманні пасудзіны *4* уверх газ, які аддзяліўся, працягвае сціскацца і пераходзіць у капіляр *3*. Пад'ём ртуці адбываецца да той пары, пакуль яна ў капіляры *2* не будзе на адным узроўні з запаяным канцом капіляра *3*. У гэтым становішчы і адлічваецца розніца паміж узроўнямі ртуці ў капілярах. Яна адпавядае ціску p сціснутага газу. Тады на падставе закону Бойля—Марыёта маем

$$p_x = p \frac{V}{V_x} , \tag{4.38}$$

дзе V — аб'ём сціснутага ў капіляры газу: $V = \pi r^2 h$ (r — радыус капіляра).

Калі $p = \rho g h$ (ρ — шчыльнасць ртуці, g — паскарэнне сілы цяжару), формула (4.38) прымае выгляд

$$p_x = Ch^2 .$$

Радыус капіляра r і аб'ём балона V_x знаходзяцца загадзя. Велічыня $C = \pi \rho g r^2 V_x$, якая характэрна для дадзенага манометра, з'яўляецца пастаяннай. Манометр Мак-Леода можа вымяраць ціск ад 13 да $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Па.

5. ДРУГІ ПАЧАТАК ТЭРМАДЫНАМІКІ

Першы пачатак тэрмадынамікі выражае колькаснае судачыненне паміж цеплынёй, работай і змяненнем унутранай энергіі цела, але ён не вызначае накірунак цячэння працэсаў. Другі пачатак тэрмадынамікі адказвае на пытанні: як, у якім напрамку развіваюцца самаадвольныя працэсы ў замкнёных тэрмадынамічных сістэмах і ў якіх умовах ажыццяўляюцца працэсы ператварэння цеплыні ў работу, якія працэсы могуць ажыццяўляцца, а якія не могуць.

5.1. Абарачальныя і неабарачальныя працэсы

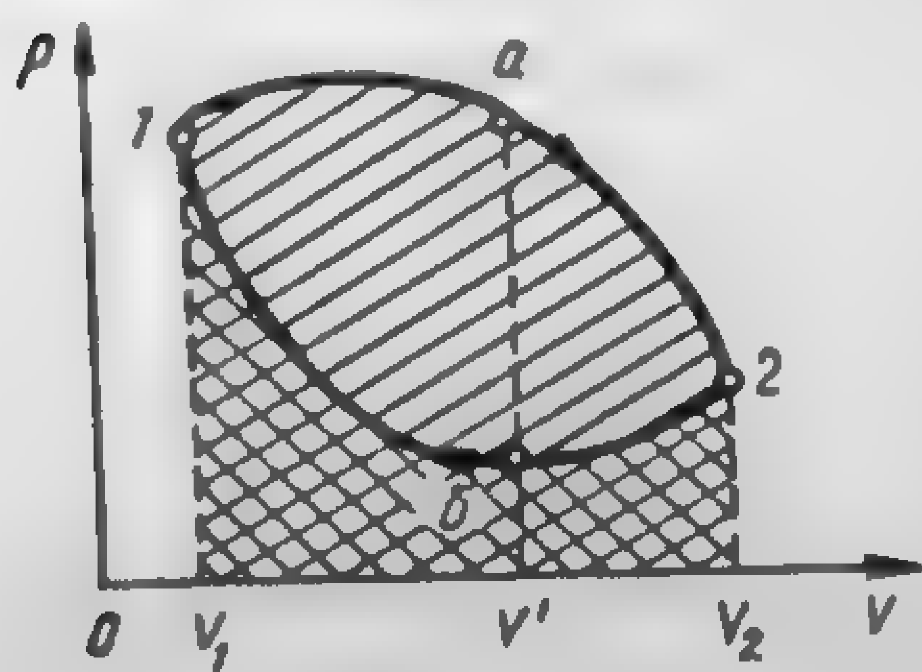
Мы разглядалі працэсы, якія праходзяць у адным напрамку. Так, напрыклад, на рыс. 5.1 паказана крывая, якая адлюстроўвае працэс, што праходзіць у напрамку ад стану *1* да стану *2*. Працэс, які можна ажыццявіць і ў адваротным напрамку так, каб сістэма праходзіла праз тыя ж станы, што і ў прамым напрамку, але ў адваротнай паслядоўнасці, называецца *абарачальным*. Абарачальным можа быць толькі раўнаважны працэс, паколькі ў гэтым выпадку сістэма праходзіць непарыўную паслядоўнасць станаў, якія бясконца мала адрозніваюцца адзін ад аднаго. Гэтую паслядоўнасць можна прайсці як у прамым, так і ў адваротным напрамку, прычым у навакольным асяроддзі не адбудзецца ніякіх змен. Абарачальны працэс адбываецца з бясконца малой хуткасцю. Напрыклад, абарачальным можна лічыць працэс ізатэрмічнага ці адыябатнага пашырэння або сціскання газу. Пры гэтым газ можна вярнуць у зыходны стан так, каб у навакольным асяроддзі не адбылося зменаў.

Рыс. 5.1.

Працэс называюць *неабарачальным,* калі яго нельга ажыццявіць у адваротным напрамку праз тыя ж прамежкавыя станы, што і прамы працэс. Неабарачальныя працэсы — працэсы нераўнаважныя, яны праходзяць з канечнай хуткасцю і толькі ў адным напрамку. Дослед паказвае, што ўсе без выключэння самаадвольныя працэсы неабарачальныя. Гэта, напрыклад, працэсы змяшання вадкасцей, дыфузіі, цеплаправоднасці, перадачы цеплыні, пашырэння газу, пераўтварэння механічнай энергіі ва ўнутраную, а таксама ўсе працэсы, якія адбываюцца з удзелам сіл трэння. Разгледзім больш падрабязна неабарачальны працэс. Няхай у пасудзіне з перагародкай з аднаго боку яе маем газ, а з другога — вакуум. Калі зняць перагародку, то газ пашырыцца і размяркуецца па ўсім аб'ёме пасудзіны. Ці можа газ самаадвольна вярнуцца ў зыходны стан, г. зн. сціснуцца? Эксперымент паказвае, што не можа. Вярнуць газ у першапачатковы стан могуць толькі знешнія сілы. Пры сцісканні газ, як правіла, награецца. Каб тэмпература газу стала ранейшай, давядзецца адвесці ад яго некаторую колькасць цеплыні, у выніку чаго зменіцца ўнутраная энергія навакольных цел. Такім чынам, пашырэнне газу ў вакуум — працэс неабарачальны. Што датычыцца рэальных працэсаў, то яны ніколі не бываюць абарачальнымі, паколькі заўсёды адбываюцца з удзелам сіл трэння. Значыць, абарачальны працэс уяўляе сабой некаторы гранічны выпадак, да якога можна на практыцы падысці блізка, калі мець справу з дастаткова павольнымі працэсамі і калі сілы трэння зведзены да мінімуму. Іншымі словамі, абарачальны працэс уяўляе сабой ідэальны працэс, аднак вывучэнне такіх працэсаў неабходна для выяўлення фізічнага сэнсу з'яў.

5.2. Кругавыя працэсы

Сукупнасць працэсаў, у выніку якіх сістэма (рабочае цела) вяртаецца ў зыходны стан, называецца *кругавым працэсам* або *цыклам.* Такі раўнаважны працэс паказваецца замкнёнай лініяй *1—а—2—б—1* (рыс. 5.2). Цыкл можа быць прамым ці адваротным. Прамы цыкл мае месца, калі працэс праходзіць у напрамку *1—а—2—б—1*, адваротны — калі ў напрамку *1—б—2—а—1*. Прамы цыкл ажыццяўляецца пры больш высокіх тэмпературах і ціосках, чым адваротны. Гэта лёгка растлумачыць, калі звярнуцца да рыс. 5.2. Пунктам *а* і *б* адпавядае адзін і той жа аб'ём V', але розныя ціскі ($p_а > p_б$), што можа быць толькі пры ўмове, калі $T_а > T_б$. Трэба адзначыць,



Рыс. 5.2

што ў аснове дзеяння ўсіх цыклічных цеплавых машын ляжаць кругавыя працэсы.

У агульным выпадку работа раўнаважнага цыкла вызначаецца інтэгралам выгляду

$$A = \oint p dV, \tag{5.1}$$

дзе $\oint$ — інтэграл па замкнёным контуры.

Выраз (5.1) можна перапісаць у выглядзе

$$A = \int\limits_{1a2} p dV + \int\limits_{2б1} p dV, \tag{5.2}$$

дзе

$$\int\limits_{1a2} p dV = A_1; \quad \int\limits_{2б1} p dV = A_2.$$

Першы інтэграл у раўнанні (5.2) вызначае дадатную работу пашырэння газу A_1. Велічыня гэтай работы на шляху *1—а—2* адпавядае плошчы заштрыхаванай фігуры *1—а—2*—V_2—V_1—*1* (рыс. 5.2). Пры сцісканні газу на шляху *2—б—1* газ ужо не выконвае дадатную работу. Работа, якая затрачваецца супраць ціску газу, будзе адмоўнай. Таму другі інтэграл (5.2) выражае адмоўную работу сціскання газу A_2, якая адпавядае заштрыхаванай плошчы *1—б—2*—V_2—V_1—*1*.

Такім чынам, работа цыкла *1—а—2—б—1* будзе $A = A_1 - A_2$. Аказваецца, што ў сістэме каардынат (p, V) яна адпавядае плошчы цыкла *1—а—2—б—1*. Калі кругавы працэс адбываецца па ходу гадзіннікавай стрэлкі, то плошча, абмежаваная крывымі, адпавядае дадатнай рабоце, а калі супраць ходу гадзіннікавай стрэлкі, то работа, якая выконваецца над сістэмай (халадзільнікі і цеплавыя помпы), будзе адмоўнай.

Разгледзім больш падрабязна прамы кругавы працэс змянення стану газу, які праходзіць у напрамку *1—а—2—б—1* (рыс. 5.2). Работа A_1, што выконвае газ пры пашырэнні на шляху *1—а—2*, адбываецца за кошт прытоку звонку некаторай колькасці цеплыні Q_1 і змяншэння ўнутранай энергіі ($U_2 - U_1$), дзе U_1 — унутраная энергія газу ў пачатковым стане *1*, а U_2 — у канечным стане *2*. Затым газ на шляху *2—б—1* сціскаецца. Вонкавыя сілы выконваюць работу A_2, частка якой перадаецца вонкавым целам у выглядзе некаторай колькасці цеплыні Q_2, частка ідзе на павелічэнне ўнутранай энергіі

($U_1 - U_2$). Згодна з першым пачаткам тэрмадынамікі, для працэсу пашырэння

$$Q_1 = A_1 + U_2 - U_1 , \tag{5.3}$$

для працэсу сціскання

$$-Q_2 = -A_2 + U_1 - U_2 . \tag{5.4}$$

Складзём пачленна раўнанні (5.3) і (5.4), атрымаем

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2 , \tag{5.5}$$

дзе $Q_1 - Q_2$ — колькасць цеплыні, што падводзіцца да газу за адзін цыкл; $A_1 - A_2$ — дадатная работа, якую выконвае газ за адзін цыкл. Змяненне ўнутранай энергіі роўнае нулю ($\Delta U = 0$), паколькі пасля заканчэння цыкла газ вяртаецца ў першапачатковы стан.

У цеплавой машыне рабочае рэчыва (газ або пара) атрымлівае ад награвальніка некаторую колькасць цеплыні Q_1, а аддае халадзільніку Q_2. За кошт рознасці $Q_1 - Q_2$ і выконваецца работа A супраць вонкавых сіл. Прамыя кругавыя працэсы выконваюць усе цеплавыя машыны, якія ператвараюць цеплыню ў механічную работу. Эфектыўнасць цыкла характарызуецца каэфіцыентам карыснага дзеяння η (ККДз). Ён паказвае, якая частка атрыманай ад награвальніка цеплыні ператвараецца ў работу:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} . \tag{5.6}$$

Чым вышэйшы ККДз η цеплавой машыны, тым больш яна эканамічная.

Існуюць цеплавыя машыны, якія працуюць па *адваротным цыкле.* Такія машыны называюць халадзільнымі. Яны ажыццяўляюць перанос цеплыні Q_2 ад менш нагрэтых целаў да больш нагрэтых за кошт работы A. Работа адваротнага цыкла адмоўная: $A < 0$ (работу выконваюць вонкавыя целы). Для адваротнага цыкла справядлівыя выразы (5.3) — (5.5), пры гэтым цеплыня Q_2 бярэцца ад цела з больш нізкай тэмпературай ($Q_2 > 0$), а цеплыня Q_1 аддаецца целам з больш высокай тэмпературай (яна адмоўная).

Калі эфектыўнасць машыны ацэньваецца яе здольнасцю да паніжэння тэмпературы менш нагрэтых цел, то яе халадзільны ка-

эфіцыент роўны стасунку колькасці цеплыні Q_2, якая бярэцца ад цел з больш нізкімі тэмпературамі, да затрачанай работы A:

$$\psi = Q_2 / A. \tag{5.7}$$

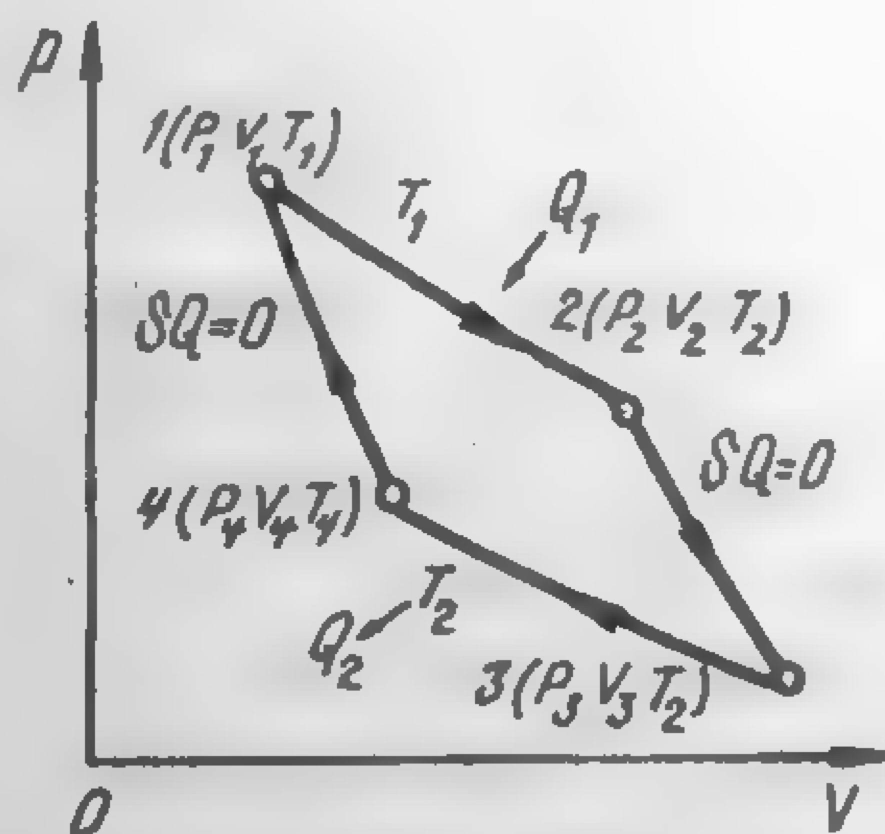
Выкарыстоўваючы формулы (5.6) і (5.7), атрымаем

$$\psi = \frac{1}{\eta} - 1. \tag{5.8}$$

5.3. Цыкл Карно

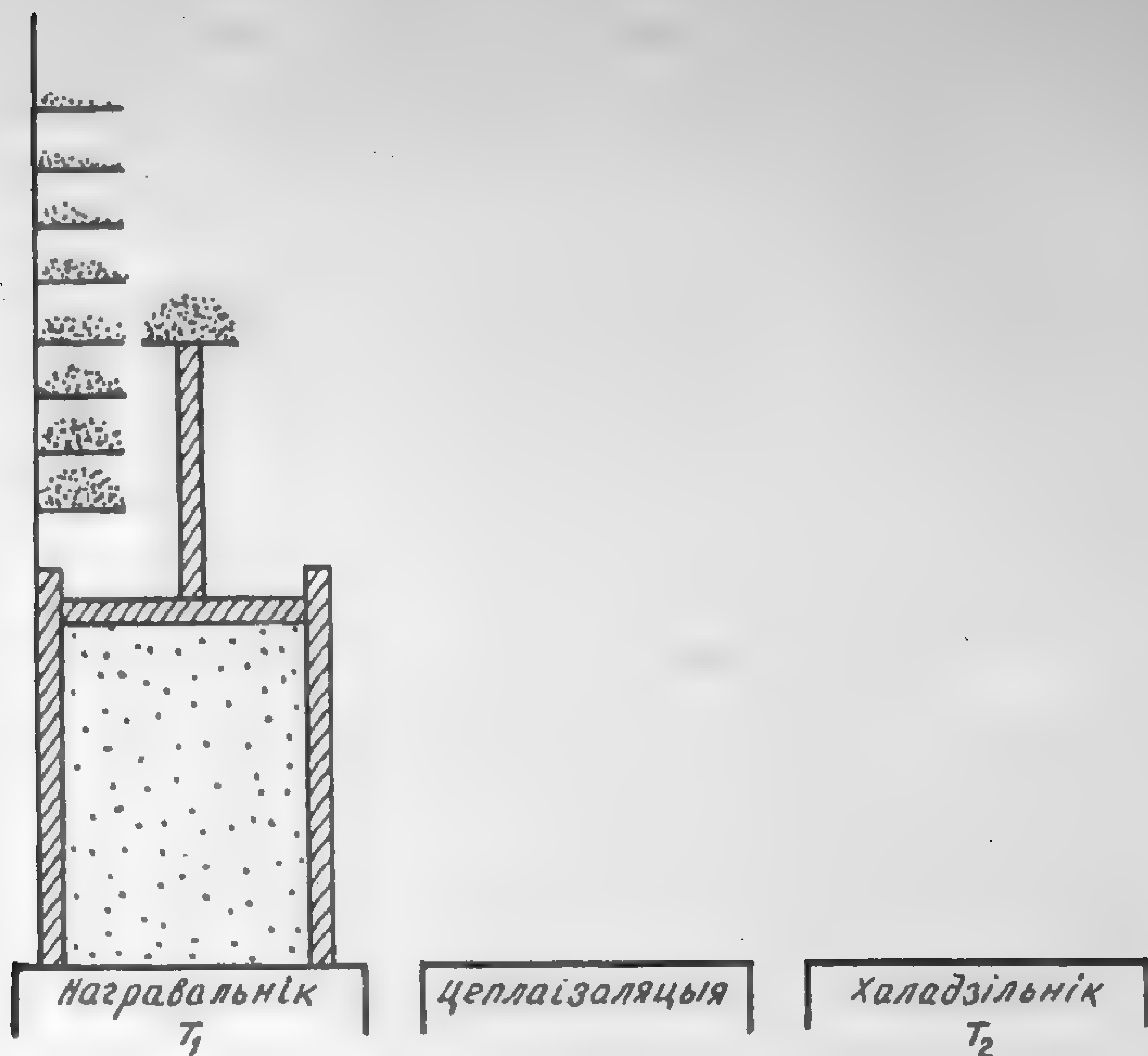
Французскі фізік і інжынер С. Карно ў 1824 г. прапанаваў найбольш дасканалы цыклічны працэс, які потым атрымаў назву цыкла Карно. Ён заклаў асновы тэорыі цеплавых машын і па сутнасці стаў заснавальнікам навукі аб цеплавых з'явах — тэрмадынамікі.

Цыкл Карно складаецца з двух ізатэрмічных і двух адыябатных працэсаў (рыс. 5.3) і з'яўляецца абарачальным цыклам. Гэта вынікае з таго, што кожны з гэтых працэсаў з'яўляецца абарачальным. Таму, калі на аснове цыкла Карно пабудаваць цеплавую машыну, то гэта будзе ідэальная, абарачальная машына. Цыкл Карно дае магчымасць выканаць максімальную работу за кошт колькасці цеплыні, атрыманай ад крыніцы энергіі, і ўнутранай энергіі рабочага цела. Рабочая частка гэтай машыны складаецца з цыліндра, пад поршнем якога знаходзіцца ідэальны газ (рыс. 5.4). Сценкі цыліндра і поршань выраблены з цеплаізаляцыйнага матэрыялу. Дно, наадварот, зроблена з матэрыялу з вялікай цеплаправоднасцю. Рабочае рэчыва машыны можа абменьвацца цеплынёй з адным з двух вялікіх рэзервуараў цеплыні. Больш нагрэты рэзервуар (тэмпература T_1) называецца награвальнікам, а менш нагрэты (тэмпература T_2) — халадзільнікам.



Рыс. 5.3.

Цыкл Карно можна рэалізаваць пры дапамозе любога рабочага рэчыва. Для гэтага могуць быць выкарыстаны газ, вадкасць, цвёрдае цела або іх камбінацыі (вадкасць — пара, цвёрдае цела — вадкасць). Разгледзім прынцып дзеяння машыны, рабочым рэчывам якой з'яўляецца ідэальны газ. Прывядзём цыліндр у кантакт з награвальнікам. Дадзім



Рыс. 5.4.

газу магчымасць бясконца павольна ізатэрмічна пашырацца ад аб'ёму V_1 да аб'ёму V_2 і выконваць работу. Газ атрымлівае ад награвальніка некаторую колькасць цеплыні Q_1. Гэты працэс графічна паказваецца ізатэрмай (крывая 1—2 на рыс. 5.3). Як толькі газ дасягне стану 2, цыліндр пераносяць на цеплаізаляцыйную падстаўку. Газ працягвае бясконца павольна пашырацца да аб'ёму V_3 (адыябата 2—3, $\delta Q = 0$). Пры гэтым ён ахалоджваецца да тэмпературы T_2. Цяпер ахалоджаны газ можна ізатэрмічна сціскаць. Для гэтага яго трэба прывесці ў кантакт з целам, якое мае тую ж тэмпературу T_2 (халадзільнік), і бясконца павольна сціскаць вонкавы пласт. Аднак газ ніколі не вернецца ў першапачатковы стан — тэмпература T_2 будзе меншая, чым T_1. Таму ізатэрмічнае сцісканне даводзіць газ да некаторага прамежкавага аб'ёму V_4 (ізатэрма 3—4). Пры гэтым газ аддае халадзільніку некаторую колькасць цеплыні Q_2, роўную рабоце сціскання, якая над ім выконваецца. Пасля гэтага газ сціскаюць адыябатна ($\delta Q = 0$) да аб'ёму V_1, каб яго тэмпература зноў павысілася да T_1 (адыябата 4—1). Цяпер газ вярнуўся цалкам у першапачатковы стан, пры якім аб'ём яго быў роўны V_1, тэмпература

—T_1, ціск — p_1, і цыкл можна паўтарыць зноў. У выніку награвальнік аддаў колькасць цеплыні Q_1, халадзільнік набыў колькасць цеплыні Q_2 і выканана работа A. У разгледжаным выпадку $\Delta U = 0$. Тады

$$A = Q_1 - Q_2 . \tag{5.9}$$

Выраз (5.9) можна прымяніць да любой цеплавой машыны, якая працуе ад аднаго награвальніка і з адным халадзільнікам. У разгледжаным намі працэсе Q_1 большая за Q_2. Таму ідэальны газ выконвае дадатную работу A.

Строга кажучы, цыкл Карно павінен адбывацца бясконца павольна, таму што толькі пры гэтай умове тэмпература газу будзе ўвесь час выраўноўвацца з тэмпературай награвальніка, а потым з тэмпературай халадзільніка, але гэта не зробіць ніякага ўплыву на закон захавання энергіі.

З формулы (5.6) відаць, што толькі частка цеплыні ператвараецца ў работу. Чым большая рознасць $Q_1 - Q_2$ у параўнанні з Q_1, тым больш эканамічна працуе машына.

Як было сказана раней, на аснове цыкла Карно можна пабудаваць цеплавую машыну, якая можа цыклічна дзейнічаць і ператвараць частку цеплавой энергіі ў механічную. Такая машына была б ідэальнай. Трэнне і цепластраты не бяром пад увагу, а тэарэтычна іх і не павінна быць. Вылічэнне ККДз такой машыны ўяўляе сабой тэарэтычную цікавасць.

Вызначым ККДз праз тэмпературы награвальніка T_1 і халадзільніка T_2. Для гэтага неабходна ў выразе (5.6) вызначыць Q_1 і Q_2, якія колькасна роўныя A_1 і A_2 пры пашырэнні газу па ізатэрмах *1—2* і *4—3*. Таму, згодна з формулай (3.21),

$$Q_1 = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} ; \tag{5.10}$$

$$Q_2 = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} . \tag{5.11}$$

Падставім у формулу (5.6) замест Q_1 і Q_2 іх значэнні згодна з (5.10) і (5.11) і скароцім на mR/M:

$$\eta = \frac{T_1 \ln \dfrac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \dfrac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \dfrac{V_1}{V_2}} . \tag{5.12}$$

Пакажам, што $V_2/V_1 = V_3/V_4$. Для гэтага выкарыстаем раўнанне (3.33) да пунктаў цыкла *2* і *3*, а затым *1* і *4*:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} ; \qquad (5.13)$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} . \qquad (5.14)$$

Падзелім пачленна роўнасць (5.13) на (5.14), атрымаем

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} . \qquad (5.15)$$

Такім чынам, лагарыфмы, якія ўваходзяць у выраз (5.12), з улікам роўнасці (5.15) можна скараціць і напісаць:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} . \qquad (5.16)$$

З формулы (5.16) вынікае, што ККДз ідэальнай абарачальнай цеплавой машыны залежыць толькі ад абсалютных тэмператур награвальніка і халадзільніка.

З раўнання (5.16) можна атрымаць надзвычай важныя для цеплатэхнікі вынікі: 1) ККДз ідэальнай машыны тым больш, чым вышэй тэмпература награвальніка і чым ніжэй тэмпература халадзільніка; 2) ККДз ніколі не можа раўняцца адзінцы. Калі б $\eta = 1$, то $T_2/T_1 = 0$, а гэта можа быць, па-першае, пры $T_2 = 0$, што немагчыма, і, па-другое, пры $T_1 = \infty$, што таксама немагчыма. Такім чынам, ККДз цеплавой машыны Карно меншы за адзінку і ўся колькасць цеплыні, узятая ад награвальніка, не можа быць выкарыстана на работу.

Адзначым, што ККДз рэальных машын пры дадзеных тэмпературах награвальніка і халадзільніка заўсёды меншы за ККДз ідэальных машын.

5.4. Змест другога пачатку тэрмадынамікі

Згодна з першым пачаткам тэрмадынамікі, магчымы толькі такія працэсы, пры якіх поўная энергія ізаляванай сістэмы застаецца пастаяннай. Другі пачатак тэрмадынамікі яшчэ больш абмяжоўвае працэсыператварэння. Ён устанаўлівае напрамак ходу і характар працэсаў, якія адбываюцца ў прыродзе.

Для высвятлення зместу другога пачатку тэрмадынамікі прыгадаем ідэальны цыкл Карно. Прыраўняем правыя часткі формул (5.6) і (5.16) і заменім $Q_1 - Q_2$ велічынёй A:

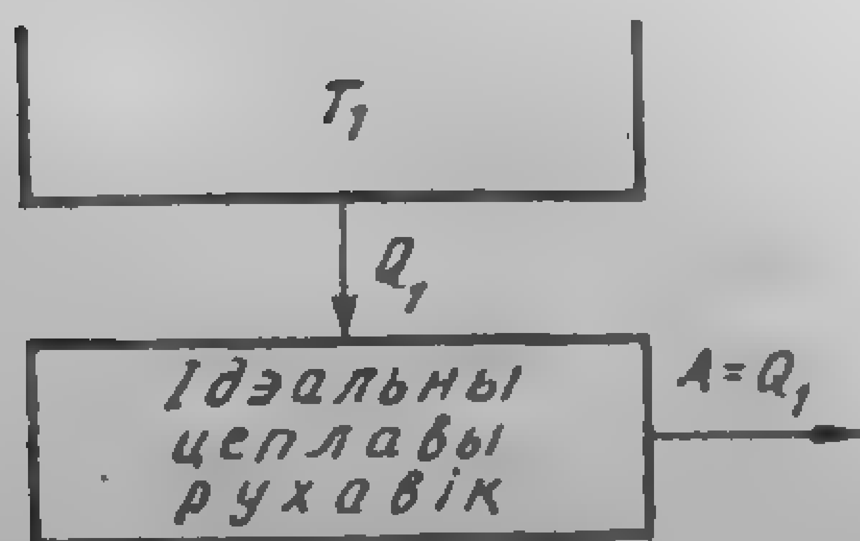
$$Q_1 = A + \frac{Q_1}{T_1} T_2 , \tag{5.17}$$

дзе T_1 — тэмпература награвальніка; T_2 — тэмпература халадзільніка.

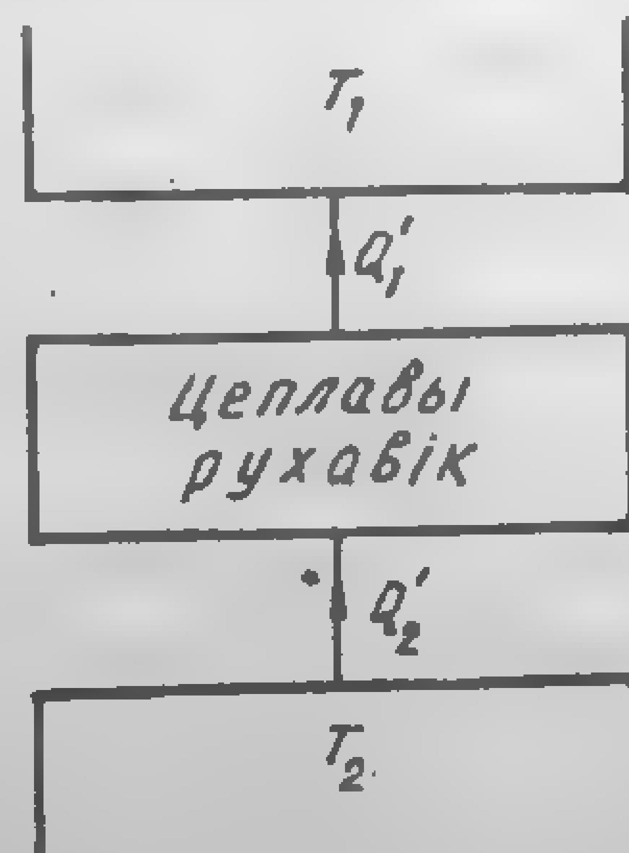
З выразу (5.17) вынікае, што ўсю атрыманую рэчывам ад награвальніка цеплыню Q_1 нават у ідэальнай цеплавой машыне Карно нельга ператварыць у механічную работу. Сапраўды, цеплыня Q_1 магла б быць роўная A ў выпадках, калі: 1) тэмпература халадзільніка $T_2 = 0$, што немагчыма; 2) тэмпература награвальніка $T_1 \gg T_2$, што таксама немагчыма. Таму ў ідэальнай цеплавой машыне Карно частка цеплыні, атрыманая рабочым рэчывам, павінна перадавацца халадзільніку. Абагульняючы атрыманы вынік, можна прывесці наступныя фармулёўкі другога пачатку тэрмадынамікі.

Фармулёўка Кельвіна: немагчымы цыклічны працэс, адзіным вынікам якога з'яўляецца выкананне работы і абмен цеплыні з адным цеплавым рэзервуарам (рыс. 5.5). (Як вядома, ператварэнне некаторай колькасці цеплыні ў работу абавязкова павінна суправаджацца перадачай цеплыні ад награвальніка да халадзільніка.)

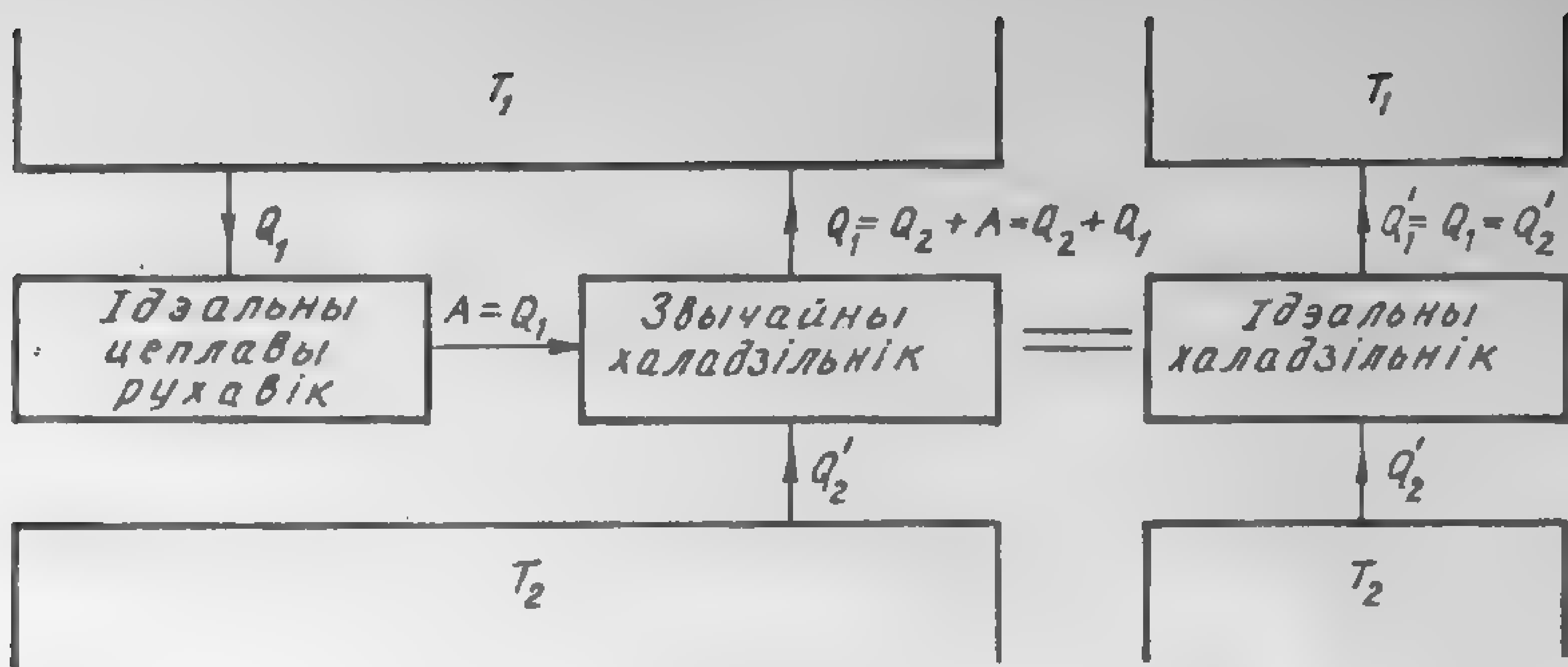
Фармулёўка Клаўзіуса: немагчымы цыклічны працэс, адзіным вынікам якога была б перадача цеплыні ад менш нагрэтага цела да больш нагрэтага (рыс. 5.6). (Немагчыма якім бы там ні было спосабам забраць цеплыню ад цела менш нагрэтага (тэмпература T_2), цалкам перадаць яе целу больш нагрэтаму (тэмпература T_1) і прытым так, каб у прыродзе больш не адбылося ніякіх змен, г. зн. $Q'_2 = Q'_1$.



Рыс. 5.5.



Рыс. 5.6.



Рыс. 5.7.

Фармулёўкі Кельвіна і Клаўзіуса з'яўляюцца эквівалентнымі (рыс. 5.7), таму што ідэальны рухавік, які працуе са звычайным халадзільнікам, эквівалентны ідэальнаму халадзільніку: $Q'_1 - Q_1 = A + Q'_2 - Q_1 = Q'_2$, паколькі $A = Q_1$.

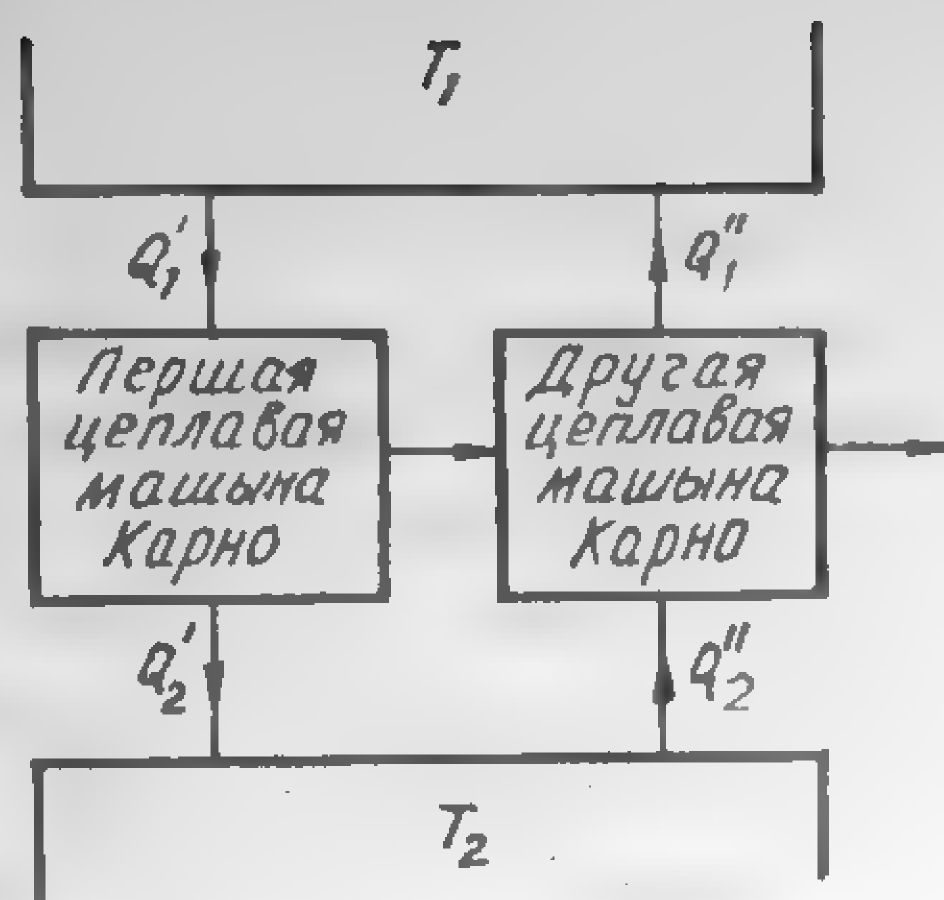
Існуюць і іншыя фармулёўкі другога пачатку тэрмадынамікі, напрыклад, М. Планка: немагчыма пабудаваць перыядычна дзеючую машыну, адзіным вынікам якой было б падняцце грузу за кошт ахаладжэння цеплавога рэзервуара. (Указанне на перыядычнасць дзеяння цеплавой машыны істотнае, як і істотнае ў папярэдніх фармулёўках тое, што працэс павінен быць кругавым.) Ва ўсіх выпадках разглядаецца кругавы працэс, адзіным вынікам якога з'яўляецца выкананне работы за кошт ахаладжэння цеплавога рэзервуара.

Часта фармулёўцы Планка надаюць іншую форму: вечны рухавік другога роду немагчымы. Пад *вечным рухавікам другога роду* разумеюць такую перыядычную дзеючую машыну, адзіным вынікам дзейнасці якой было б толькі выкананне механічнай работы за кошт адымання цеплыні ад якога-небудзь цела. У сапраўднасці цеплавая машына ў працэсе работы частку цеплыні перадае халадзільніку. Трэба адзначыць, што работа вечнага рухавіка не супярэчыла б першаму пачатку тэрмадынамікі.

5.5. Тэарэмы Карно

Цыкл Карно з'яўляецца адзіна магчымым раўнаважным (абарачальным) кругавым працэсам, пры якім адбываецца цеплаабмен толькі з дзвюма крыніцамі цеплыні (награвальнікам і халадзільнікам). Гэта звязана з тым, што не існуе другога працэсу, акрамя ізатэрмічнага, пры якім цеплаабмен газу з награвальнікам і халадзільнікам адбываецца раўнаважна. Усякі іншы працэс суправаджаецца змяненнем тэмпературы газу на некаторую велічыню і з'яўляецца нераўнаважным

(неабарачальным). На гэтай падставе першую тэарэму Карно можна сфармуляваць наступным чынам: каэфіцыент карыснага дзеяння ідэальнага цыкла Карно не залежыць ад рабочага рэчыва, якое выкарыстоўваецца.



Рыс. 5.8.

Разгледзім дзве машыны Карно, якія маюць агульны награвальнік тэмпературай T_1 і агульны халадзільнік тэмпературай T_2. Абазначым ККДз першай машыны η_1, а другой η_2. Дапусцім, што $\eta_1 < \eta_2$, і пакажам, што гэтае дапушчэнне супярэчыць другому пачатку тэрмадынамікі. Як вядома, цыкл Карно можа адбывацца як у прамым, так і ў адваротным напрамку. Прымусім першую машыну выконваць цыкл у прамым напрамку, а другую — у адваротным (рыс. 5.8). Такім чынам, другая машына будзе працаваць як халадзільная машына. Няхай першая машына ў выніку аднаго цыкла бярэ ад награвальніка цеплыню Q'_1, аддае халадзільніку Q'_2 і выконвае работу $A_1 = Q'_1 - Q'_2$. За кошт работы першай машыны A_1 пачне дзейнічаць другая халадзільная машына. Няхай у выніку аднаго цыкла яна возьме ад халадзільніка цеплыню Q''_2 і перадасць награвальніку цеплыню Q''_1. Пры гэтым другая машына выканае работу $A_2 = Q''_1 - Q''_2$. Такім чынам, у выніку работы дзвюх машын награвальнік аддаў цеплыню $Q'_1 - Q''_1$, а халадзільнік — $Q''_2 - Q'_2$. Абедзве машыны выканалі работу $A_1 - A_2 = (Q'_1 - Q'_2) - (Q''_1 - Q''_2) = \eta_1 Q'_1 - \eta_2 Q''_1$.

Нарэшце, падбярэм такую магутнасць другой машыны, каб яна аддавала награвальніку столькі цеплыні (Q''_1), колькі яе забірае ад награвальніка першая машына (Q'_1). У выніку работы дзвюх машын стан награвальніка не мяняецца: $Q'_1 = Q''_2$.

Разгледзім, як мяняецца стан халадзільніка. Паводле меркавання $\eta_1 > \eta_2$, г. зн.

$$\left(1 - \frac{Q'_2}{Q'_1}\right) > \left(1 - \frac{Q''_2}{Q''_1}\right). \qquad (5.18)$$

Няроўнасць (5.18) будзе выконвацца толькі тады, калі $Q'_2 < Q''_2$. З меркавання $\eta_1 > \eta_2$ вынікае, што першая машына будзе аддаваць халадзільніку менш цеплыні (Q'_2), чым яе будзе забіраць другая

машына (Q''_2). Да такой высновы мы прыйдзем, калі будзем мець на ўвазе, што адзіным вынікам работы дзвюх машын будзе выкананне імі работы $(\eta_1 - \eta_2)\ Q'_1 > 0$ за кошт эквівалентнай колькасці цеплыні, якая ўзята ад халадзільніка. Гэта супярэчыць другому пачатку тэрмадынамікі. Таму меркаванне $\eta_1 > \eta_2$ няправільнае.

Цяпер выкажам другое меркаванне: $\eta_2 > \eta_1$. Прымусім другую машыну працаваць у прамым напрамку, а першую — як халадзільную машыну. Разважаючы, як і раней, прыйдзем да высновы, што ККДз другой машыны не можа быць большым за ККДз першай машыны. Такім чынам, $\eta_1 = \eta_2$, першая тэарэма Карно даказана.

Грунтуючыся на першай тэарэме Карно, можна сфармуляваць другую: каэфіцыент карыснага дзеяння рэальнай цеплавой машыны заўсёды менш, чым каэфіцыент карыснага дзеяння ідэальнай цеплавой машыны, якая працуе на тых жа награвальніках і халадзільніках. Прымусім цеплавую машыну з неабарачальным цыклам (η_1) працаваць у прамым напрамку, а машыну з адваротным цыклам Карно (η_2) — у адваротным напрамку. Разважаючы, як і раней, атрымаем $\eta_1 \leq \eta_2$. Даказаць, што η_2 не можа быць большым за η_1, мы не можам. Для гэтага нам давялося б аб'яднаць дзве машыны так, каб адна (з абарачальным цыклам) працавала ў прамым напрамку, а другая (з неабарачальным цыклам) — у адваротным. Гэта немагчыма: цеплавая машына з неабарачальным цыклам не можа працаваць у адваротным напрамку, таму $\eta_1 < \eta_2$, што і патрэбна было даказаць.

Абагульняючы тэарэмы Карно, прыходзім да высновы: каэфіцыент карыснага дзеяння любога цыкла (η_1) заўсёды меншы ці роўны каэфіцыенту карыснага дзеяння абарачальнага цыкла Карно (η_2):

$$\eta_1 \leq \eta_2 . \tag{5.19}$$

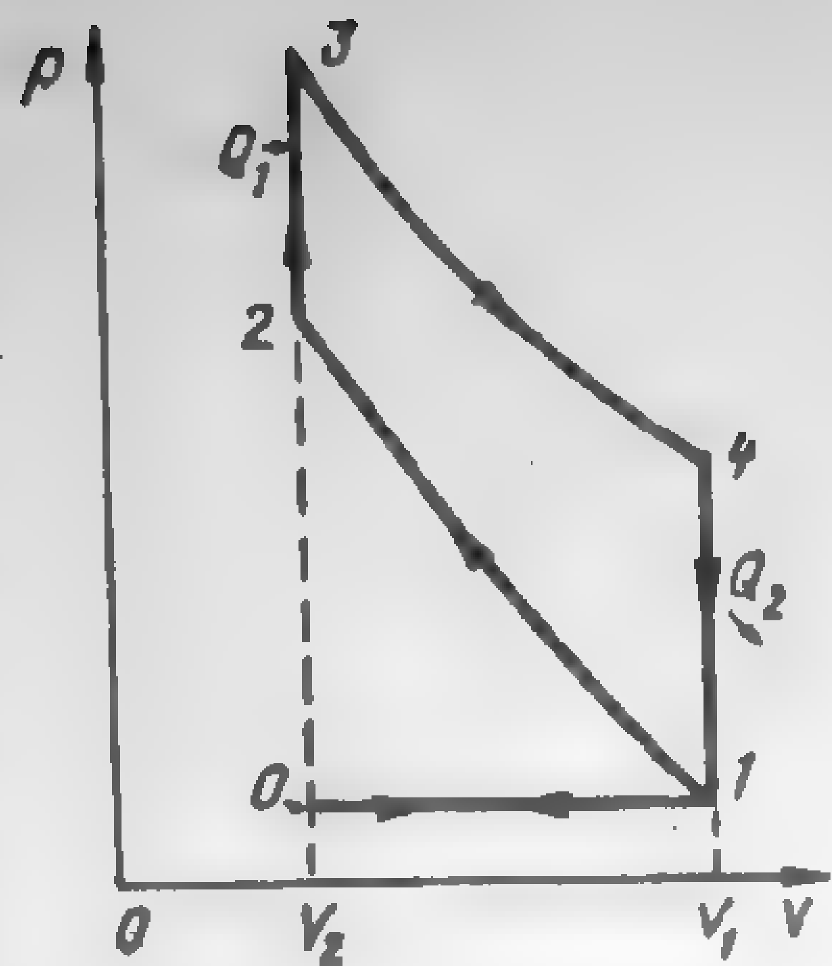
У формуле (5.19) знак < адносіцца да неабарачальных цыклаў, а знак роўнасці — да абарачальных.

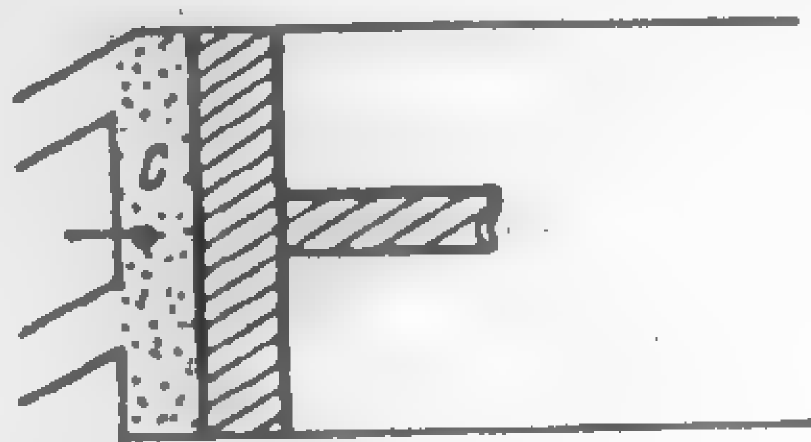
Такім чынам, цыкл Карно вызначае мяжу магчымага ККДз любой машыны пры вядомых тэмпературах награвальніка T_1 і халадзільніка T_2.

5.6. Цыклы Отта і Дызеля

Сучасныя цеплавыя чатырохтактавыя рухавікі ўнутранага згарання атрымалі шырокае распаўсюджанне. Яны выкарыстоўваюцца для пераўтварэння цеплыні ў работу і наадварот. Разгледзім ідэалізаваныя цыклы двух тыпаў, згодна з якімі працуюць сучасныя чатырохтактавыя рухавікі ўнутранага згарання.

1. Чатырохтактавыя рухавікі ўнутранага згарання, у якіх выкарыстоўваецца бензін, ажыццяўляюць цыкл Отта.





Рыс. 5.9.

Пры першым руху поршня злева направа ў цыліндр усмоктваецца праз уваходны клапан гаручае (пара бензіну ў сумесі з паветрам). Аб'ём сумесі павялічваецца ад V_0 да V_1 (лінія *0 — 1*, рыс. 5.9), а затым поршань рухаецца налева і адыябатна сціскае сумесь, аб'ём памяншыцца ад V_1 да V_2. Пры гэтым тэмпература павялічыцца ад T_1 да T_2 і ціск ад p_1 да p_2 (крывая *1 — 2*). У стане *2* сумесь загараецца з дапамогай іскры, якая праскоквае ў свечцы *C*. Сціснутая сумесь узрываецца. Гэта адбываецца амаль імгненна (ізахорны працэс), ціск павялічваецца ад p_2 да p_3, а тэмпература ад T_2 да T_3 (лінія *2—3*). Далей, пры руху поршня злева направа аб'ём пашыраецца ад V_3 да V_4 (адыябатны працэс), а тэмпература памяншаецца ад T_3 да T_4 (крывая *3—4*). Пры крайнім правым становішчы поршня адкрываецца выхадны клапан (аб'ём V_4). Ціск падае да p_1 (ізахорны працэс), а тэмпература — да T_1 (лінія *4—1*). У рэальным цыкле выхадны клапан адкрываецца раней, чым поршань дасягае ніжняга мёртвага пункта *4*. Таму пераход *4—1* не з'яўляецца строга ізахорным. Пасля гэтага поршань рухаецца ўлева і прадукты згарання выштурхоўваюцца ў атмасферу (лінія *1—0*). У верхнім мёртвым пункце закрываецца выхадны клапан і адкрываецца ўваходны клапан. Потым адбываецца ўцягненне наступнай порцыі паліва (адрэзак *0—1*) і г. д.

Знойдзем ККДз цыкла цеплавога рухавіка. У выніку згарання паліва газ атрымлівае колькасць цеплыні (гл. раўнанне (3.36))

$$Q_1 = \frac{m}{M} C_V (T_3 - T_2) . \tag{5.20}$$

Пры ахаладжэнні газ аддае колькасць цеплыні

$$Q_2 = \frac{m}{M} C_V (T_4 - T_1) . \tag{5.21}$$

Пасля падстаноўкі ў формулу (5.6) замест Q_1 і Q_2 іх значэнняў з раўнанняў (5.20) і (5.21) атрымаем

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}\,\frac{\dfrac{T_4}{T_1} - 1}{\dfrac{T_3}{T_2} - 1}\,. \qquad (5.22)$$

З формулы (3.33) для адыябат *3—4* і *2—1* атрымліваем:

$$T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}\,; \qquad (5.23)$$

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}\,. \qquad (5.24)$$

Падзелім пачленна формулу (5.23) на (5.24):

$$\frac{T_3}{T_2}\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_4}{T_1}\left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1}\,. \qquad (5.25)$$

Паколькі $V_3 = V_2$ і $V_4 = V_1$, то паводле формулы (5.25) маем $T_3 / T_2 = T_4 / T_1$. З улікам апошняга перапішам раўнанне (5.22):

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}\,. \qquad (5.26)$$

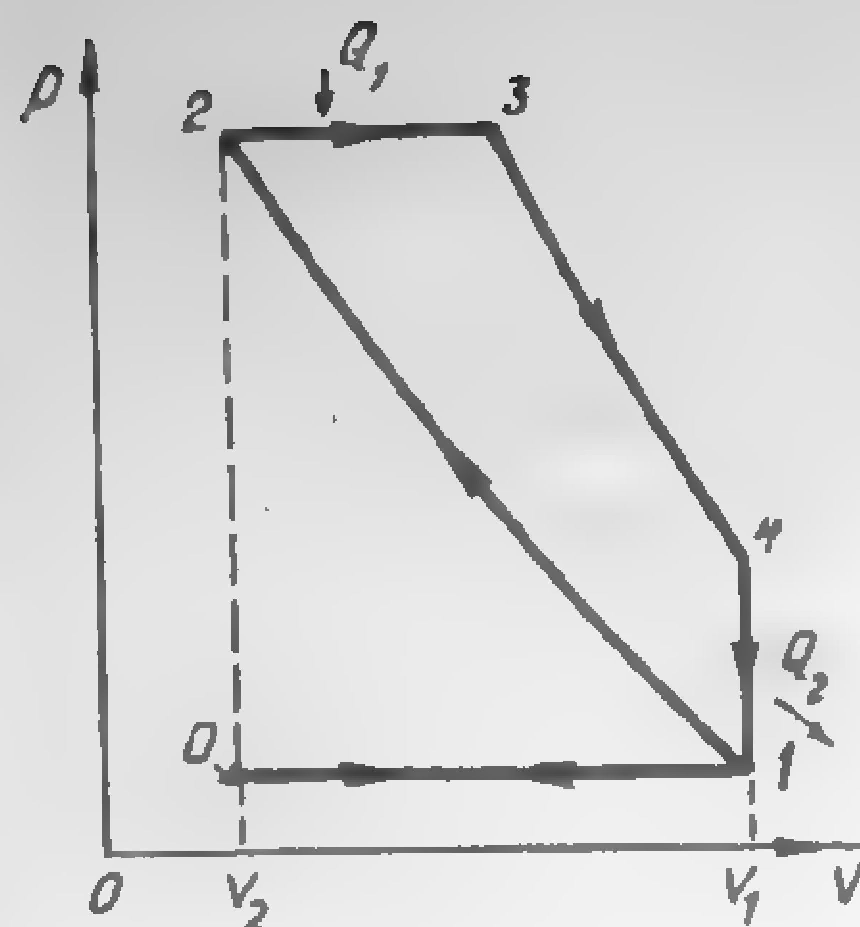
Велічыня V_1 / V_2 называецца ступенню сціскання. З формулы (5.26) вынікае, што ККДз павялічваецца ў выніку павелічэння ступені сціскання. ККДз, які вылічаны па формуле (5.26), прыкладна ў два разы большы ў параўнанні з ККДз рэальных рухавікоў унутранага згарання.

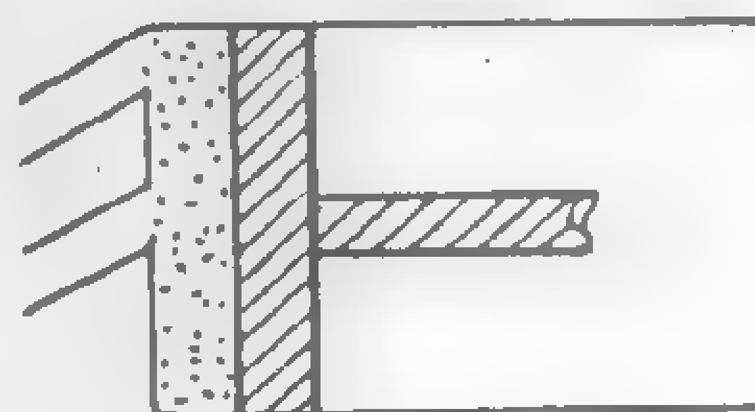
Калі лічыць, што мінімальная тэмпература $T_{min} = T_1$, а максімальная $T_{max} = T_3$ і $T_2 < T_3$, то

$$\eta < 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}}\,.$$

2. Чатырохкантактавыя рухавікі, якія выкарыстоўваюць нізкаякаснае паліва, здзяйсняюць цыкл Дызеля. Спачатку поршань праз уваходны клапан засмоктвае пры пастаянным ціску p у цыліндр

атмасфернае паветра (лінія *0 — 1*, рыс. 5.10). Далей поршань сціскае гэтае паветра адыябатна да ціску p_2 (30—40 МПа і больш), у выніку чаго яно значна награецца да тэмпературы T_2 . У поршань упрысквасецца гаручае, якое ў гарачым паветры самазапальваецца і спальваецца адносна павольна — ізабарна. Таму поршань пачынае рухацца (лінія *2—3*). Потым адбываецца адыябатнае пашырэнне (крывая *3—4*). Адчыняецца выпускны клапан, у выніку чаго ціск у цыліндры падае пры пастаянным аб'ёме да атмасфернага ціску (лінія *4—1*). Потым сумесь выдаляецца з цыліндра (лінія *1—0*).





Рыс. 5.10.

Знойдзем ККДз цыкла. Згодна з выразам (3.36), колькасць цеплыні, якая вылучаецца ў выніку спальвання паліва (участак *2—3*),

$$Q_1 = \frac{m}{M} C_p (T_3 - T_2) . \tag{5.27}$$

Потым тэмпература паніжаецца (участак *4—1*), пры гэтым аддаецца колькасць цеплыні .

$$Q_2 = \frac{m}{M} C_V (T_4 - T_1) . \tag{5.28}$$

З улікам формул (5.27) і (5.28)

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

або

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_1}{T_2} \frac{\dfrac{T_4}{T_1} - 1}{\dfrac{T_3}{T_2} - 1} . \tag{5.29}$$

Вызначым T_4 / T_1 , T_3 / T_2 і T_1 / T_2 .
Для адыябат *2—1* і *3—4* справядлівыя формулы:

$$T_2V_2^{\gamma-1} = T_1V_1^{\gamma-1} ; \quad (5.30)$$

$$T_3V_3^{\gamma-1} = T_4V_4^{\gamma-1} . \quad (5.31)$$

Падзелім пачленна раўнанне (5.31) на (5.30) і ўлічым, што $V_1 = V_4$. Тады атрымаем

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} . \quad (5.32)$$

У адпаведнасці з раўнаннем (2.27) для ізабары *2—3* маем

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} . \quad (5.33)$$

З роўнасці (5.30) вызначым

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} . \quad (5.34)$$

З дапамогай формул (5.32) — (5.34) раўнанне (5.29) можна прывесці да наступнага выгляду:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\,\frac{1}{(V_1/V_2)^{\gamma-1}}\,\frac{(V_3/V_2)^{\gamma} - 1}{(V_3/V_2) - 1} . \quad (5.35)$$

Ведаючы V_1/V_2, V_3/V_2 і γ, можна з дапамогай формулы (5.35) вызначыць ККДз цыкла Дызеля.

5.7. Тэрмадынамічная шкала тэмператур

У 1848 г. Кельвін паказаў, што тэарэмамі Карно можна карыстацца для пабудовы рацыянальнай тэмпературнай шкалы. У § *5.5* мы пераканаліся ў тым, што ККДз цеплавой машыны, якая працуе па цыкле Карно, залежыць толькі ад тэмпературы награвальніка T_1 і тэмпературы халадзільніка T_2. Каэфіцыент карыснага дзеяння не залежыць ад рабочага цела і вызначаецца выразам

$$\eta = 1 - T_2/T_1 = 1 - Q_2/Q_1 .$$

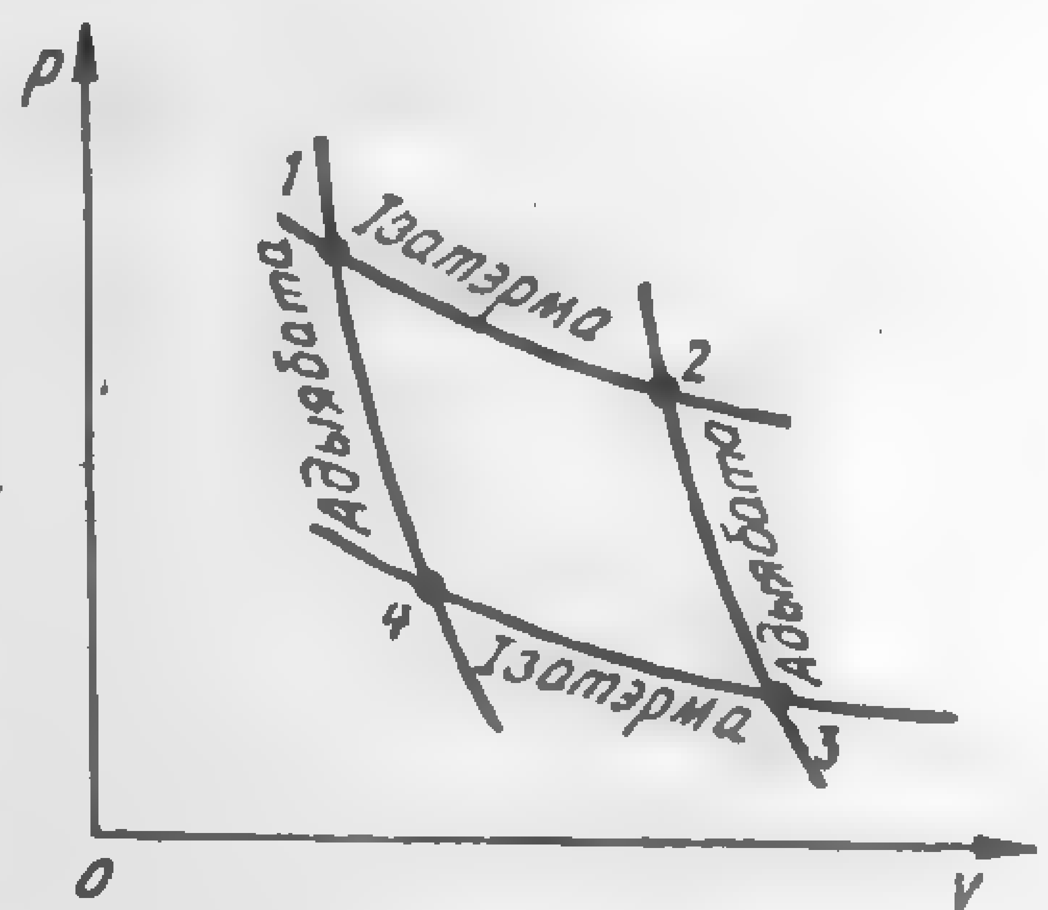
Стасункі Q_1/Q_2 аднолькавыя для ўсіх цеплавых машын, якія працуюць па цыкле Карно. Кельвін прапанаваў выкарыстаць гэта для

таго, каб пабудаваць абсалютную тэрмадынамічную шкалу тэмператур. Менавіта стасункі T_1 $/T_2$ вызначаюцца ў гэтай шкале як стасункі Q_1/Q_2, г. зн.

$$\frac{T_1}{T_1} = \frac{Q_1}{Q_2}. \tag{5.36}$$

Стасункі (5.36) будуць выконвацца і для любога абарачальнага цыкла Карно. Яны могуць быць знойдзены эксперыментальна. Для гэтага трэба вымераць Q_1 і Q_2. Надаючы Q_1/Q_2 розныя значэнні, атрымаем бясконцае мноства тэмпературных шкал. Каб адназначна вызначыць тэрмадынамічную тэмпературу T, паступаюць двояка.

Па-першае, можна ўзяць якія-небудзь два пастаянныя тэмпературныя пункты. Правядзём дзве адыябаты *1—4* і *2—3* і дзве ізатэрмы *1—2* і *4—3* (рыс. 5.11), якія адпавядаюць тэмпературы кіпення, напрыклад, вады $T_к$ $\approx$ 373,15 К і тэмпературы плаўлення лёду $T_п \approx$ $\approx$ 273,15 К пры нармальным атмасферным ціску. Далей вызначаюць тую рознасць тэмператур, якую лічаць за 1 градус. Для гэтага разбіваюць ізатэрмамі плошчу *1—2—3—4—1* на 100 роўных цыклаў Карно. Работа малых цыклаў будзе аднолькавая, паколькі плошчы роўныя. Кельвін лічыў за 1 градус рознасць тэмператур дзвюх суседніх ізатэрм. Ён разбіў на такія ж пляцоўкі паласу паміж адыябатамі вышэй ізатэрмы *1—2* і ніжэй ізатэрмы *4—3* і такім чынам пашырыў тэрмадынамічную шкалу (ад абсалютнага нуля да бясконца вялікіх тэмператур). Пабудаваная такім чынам тэмпературная шкала называецца *абсалютнай тэрмадынамічнай шкалой тэмператур.*



Рыс. 5.11.

Па-другое, можна ўзяць толькі адзін рэперны пункт — трайны пункт вады ($T_{тр.п}$ = 273,16 К). З раўнання (5.36) атрымаем

$$T = (273{,}16)\, Q_1/\, Q_{тр.п}\,,$$

дзе Q_1 і $Q_{тр.п}$ — колькасць цеплыні, якой рабочае цела ў цыкле Карно абменьваецца з награвальнікам і халадзільнікам пры тэмпературах адпаведна T і $T_{тр.п}$. Паколькі абсалютная тэмпература $T_{тр.п}$ з'яўляецца дадатнай, то абсалютная тэрмадынамічная тэмпература не можа прымаць адмоўныя значэнні.

Такім чынам, пры пабудове абсалютнай тэрмадынамічнай шкалы тэмператур першым спосабам выкарыстоўваюцца два пастаянныя рэперныя пункты, а другім — адзін. Тэарэтычна абодва спосабы эквівалентныя. Практычна з вялікай дакладнасцю можна вызначыць толькі тэмпературу трайнога пункта. Зыходзячы з гэтага, Дзевятая Генеральная канферэнцыя па мерах і вагах (1954 г.) зацвердзіла пабудову абсалютнай шкалы тэмператур па адным рэперным пункце, а менавіта трайным пункце вады, і прыпісала яму тэмпературу 273,16 К. Тэрмадынамічная шкала тэмператур з'яўляецца эталоннай, паколькі яе можна прымяняць ва ўсім інтэрвале тэмператур, прычым яна не залежыць ад рабочага цела.

Галоўная вартасць тэрмадынамічнай шкалы тэмператур заключаецца ў тым, што яна дазваляе даць фундаментальнае вызначэнне тэмпературы. Акрамя таго, ёю карыстаюцца ў навуковай рабоце, асабліва ў вобласці нізкіх тэмператур.

5.8. Роўнасць (або няроўнасць) Клаўзіуса

Каэфіцыент карыснага дзеяння цеплавой машыны, якая працуе па цыкле Карно,

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} . \tag{5.37}$$

З выразу (5.37) вынікае

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} . \tag{5.38}$$

Формулу (5.38) можна перапісаць

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{5.39}$$

Умовімся колькасць цеплыні, якая аддадзена целу награвальнікам, лічыць дадатнай, а колькасць цеплыні, што аддадзена целам халадзільніку, адмоўнай. З улікам гэтага формула (5.39) прыме выгляд

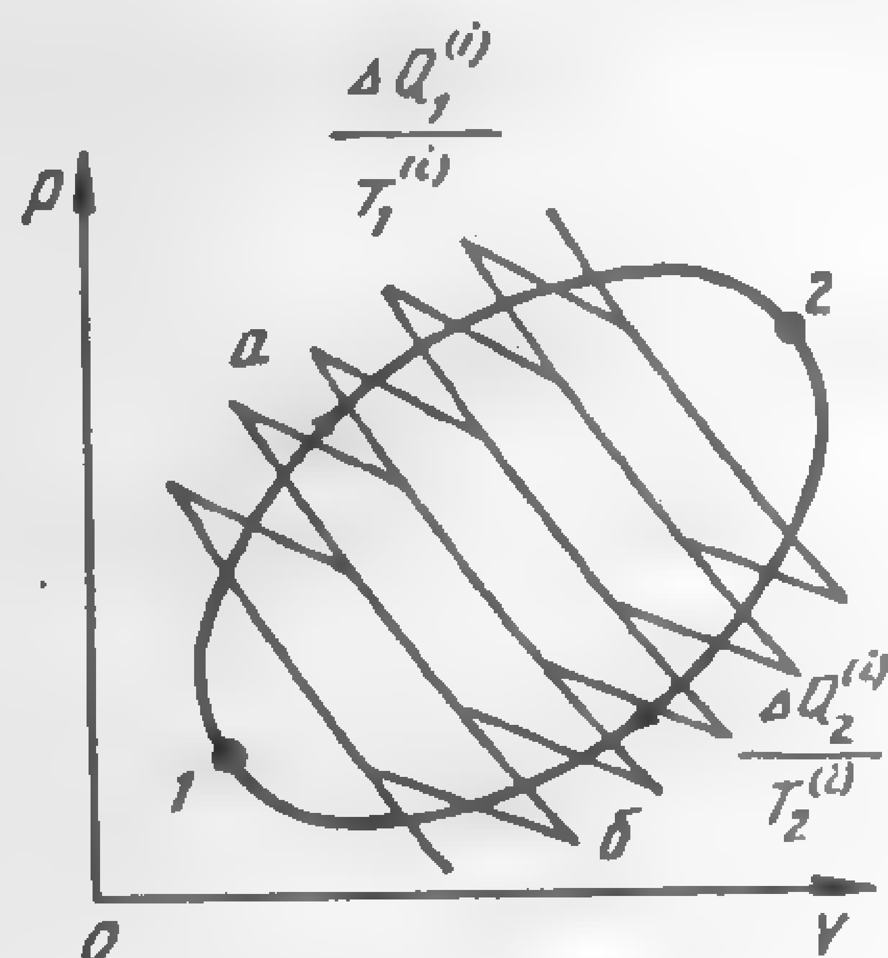
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{5.40}$$

Р. Ю. Клаўзіус назваў стасункі колькасці атрыманай цеплыні да тэмпературы награвальніка або стасункі колькасці перададзенай цеп-

лыні да тэмпературы халадзільніка прыведзенай цеплынёй. Тады формула (5.40) чытаецца так: у раўнаважным цыкле Карно сума прыведзенай цеплыні роўная нулю.

Разгледзім раўнаважны абарачальны цыкл, які ажыццяўляецца ў прамым напрамку 1—а — 2—б—1 (рыс. 5.12). Возьмем шэраг бясконца блізкіх адыябат, якія перасякаюць лінію кругавога працэсу. Праз сярэдзіну кожнага адрэзку правядзём ізатэрмы. Тады ўтворацца элементарныя цыклы Карно ад 1 да z (z — колькасць элементарных цыклаў Карно). Для кожнага такога цыкла ў адпаведнасці з формулай (5.40) можна запісаць:

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\delta Q_1^{(1)}}{T_1^{(1)}} + \dfrac{\delta Q_2^{(1)}}{T_2^{(1)}} = 0\ ; \\ \dfrac{\delta Q_1^{(2)}}{T_1^{(2)}} + \dfrac{\delta Q_1^{(2)}}{T_2^{(2)}} = 0\ ; \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} \qquad (5.41)$$



Рыс. 5.12.

Складзём пачленна выразы сістэмы (5.41):

$$\sum \frac{\delta Q_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} + \sum \frac{\delta Q_2^{(i)}}{T_2^{(i)}} = 0\,. \qquad (5.42)$$

Пры пераходзе да ліміту запісаныя сумы ў формуле (5.42) ператвараюцца ў пэўныя інтэгралы

$$\int\limits_{1a}^{2} \frac{\delta Q}{T} + \int\limits_{2б}^{1} \frac{\delta Q}{T} = 0\,. \qquad (5.43)$$

або ў інтэграл па замкнёным контуры

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0\,. \qquad (5.44)$$

Такім чынам, для вылічэння інтэгралаў у раўнаннях (5.43) і (5.44) неабходна ведаць цыкл. Гэтыя раўнанні з'яўляюцца колькасным выразам другога пачатку тэрмадынамікі. Аднак іх можна выкарыстоўваць

толькі для абарачальных кругавых працэсаў. Выраз (5.44) называецца роўнасцю Клаўзіуса.

Разгледзім цеплавую машыну з неабарачальным цыклам. Для яго выконваецца няроўнасць

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \tag{5.45}$$

або, у больш агульным выглядзе,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 . \tag{5.46}$$

Выраз (5.46) называецца няроўнасцю Клаўзіуса.

Такім чынам, сума прыведзенай цеплыні ў абарачальным працэсе роўная нулю, а ў неабарачальным працэсе меншая за нуль.

5.9. Энтрапія як функцыя стану сістэмы

Рыс.5.13.

Разгледзім абарачальны цыкл *1—a—2—б—1* (рыс. 5.13). Для яго, згодна з формулай (5.46), інтэграл ад $\delta Q/T$ па замкнёным контуры роўны нулю. У матэматычным аналізе існуе тэарэма: «Калі інтэграл па замкнёным контуры ад некаторай функцыі роўны нулю, то павінна існаваць такая функцыя, поўны дыферэнцыял якой роўны падынтэгральнай функцыі». Таму для абарачальнага працэсу велічыня $\delta Q/T$ з'яўляецца поўным дыферэнцыялам некаторай функцыі S сістэмы:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS , \tag{5.47}$$

дзе S — энтрапія як мера здольнасці цеплыні ператварацца ў іншыя формы энергіі. Энтрапія сістэмы S, як і ўнутраная энергія U, з'яўляецца функцыяй стану. Сэнс энтрапіі становіцца больш зразумелым, калі роўнасць (5.44) з улікам (5.47) запішам так:

$$\oint dS = 0.$$

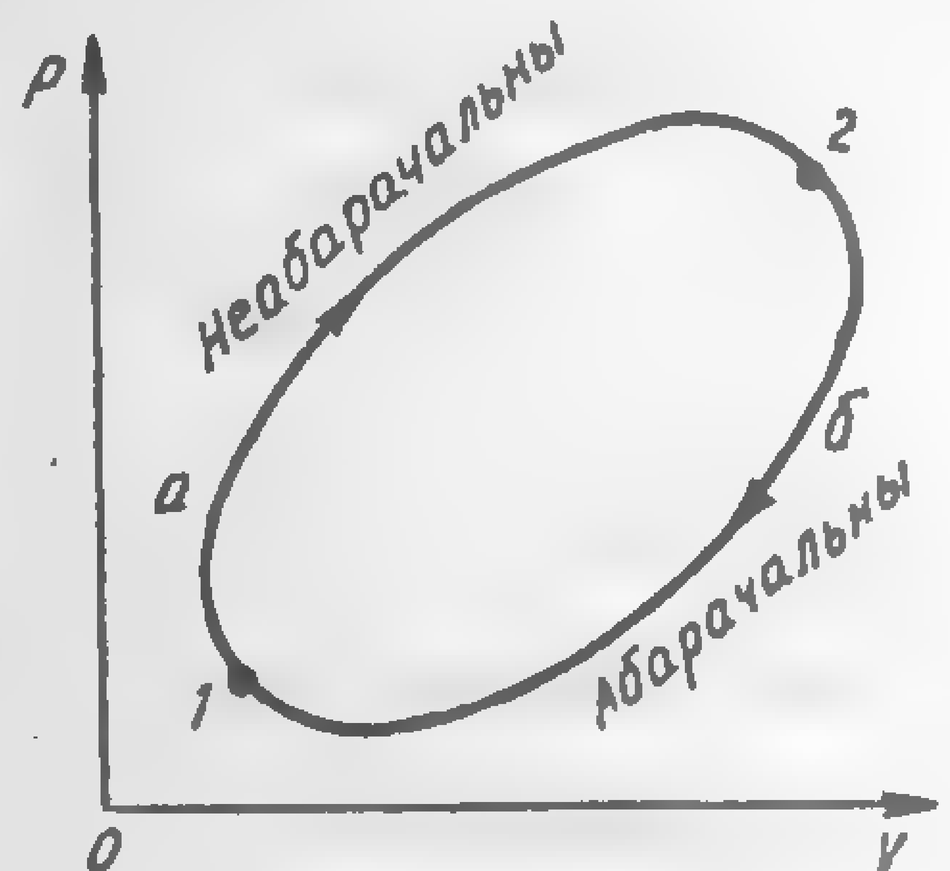
З улікам раўнання (3.3) формула (5.47) набудзе выгляд

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \,. \qquad (5.48)$$

Гэта раўнанне называецца асноўным раўнаннем тэрмадынамікі. У выразе (5.48) аб'яднаны формулы першага і другога пачаткаў тэрмадынамікі.

5.10. Закон узрастання энтрапіі ў ізаляванай сістэме

Разгледзім кругавы працэс *1—а—2—б—1*. Калі на ўчастку *1—а—2* праходзіць нераўнаважны (неабарачальны) працэс, а на ўчастку *2—б—1* — раўнаважны (абарачальны) працэс (рыс. 5.14), то цыкл будзе неабарачальны. Выкарыстаем няроўнасць Клаўзіуса (5.45) у выглядзе



Рыс. 5.14.

$$\int\limits_{1\,\text{неабар}}^{2} \frac{\delta Q}{T} + \int\limits_{2\,\text{абар}}^{1} \frac{\delta Q}{T} < 0 \,. \qquad (5.48а)$$

З няроўнасці (5.48а) атрымаем

$$\int\limits_{1\,\text{абар}}^{2} \frac{\delta Q}{T} > \int\limits_{1\,\text{неабар}}^{2} \frac{\delta Q}{T}$$

або

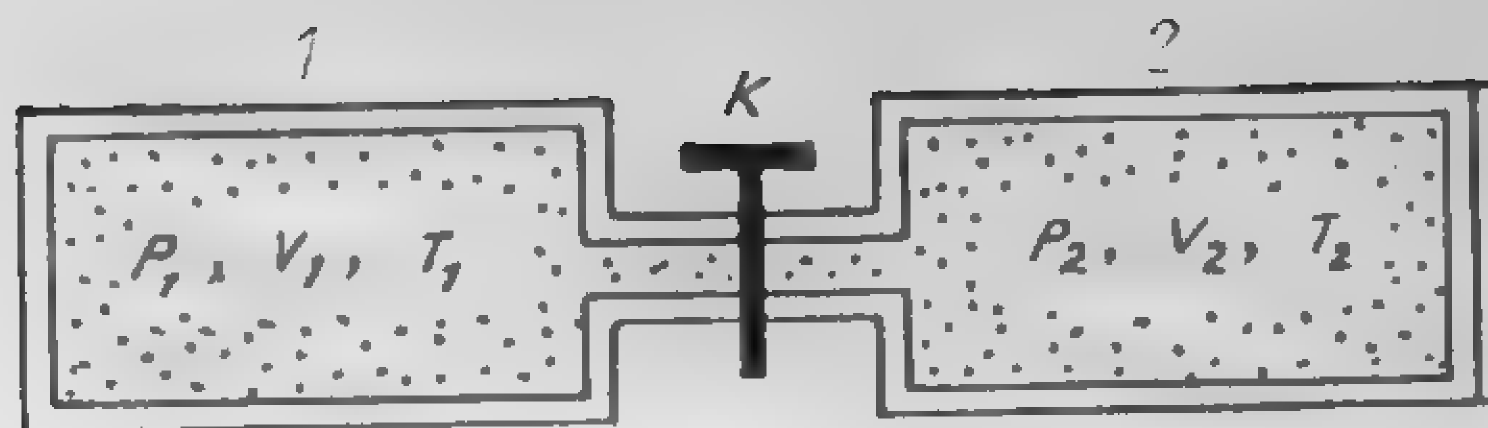
$$S_2 - S_1 > \int\limits_{1}^{2} \frac{\delta Q}{T} \,. \qquad (5.49)$$

Формула (5.49) абазначае, што пры неабарачальных працэсах энтрапія ў ізаляванай сістэме ўзрастае.

Такім чынам, змяненне энтрапіі сістэмы з улікам формул (5.46) і (5.47)

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \,, \qquad (5.50)$$

дзе знак роўнасці адносіцца да абарачальных працэсаў, а знак няроўнасці — да неабарачальных. Формула (5.50) з'яўляецца матэматычным запісам другога пачатку тэрмадынамікі.



Рыс. 5.15.

Пры дапамозе формулы (5.48) разгледзім змяненне энтрапіі ідэальных газаў масамі m_1 і m_2 і малярнымі масамі M_1 і M_2 пры выраўноўванні іх ціскаў і тэмператур, якія да перамешвання знаходзіліся ў пасудзінах 1 і 2 пры цісках p_1 і p_2 і тэмпературах T_1 і T_2 (рыс. 5.15). Газ у пасудзіне 1 займае аб'ём V_1, а газ у пасудзіне 2 — V_2. Няхай сістэма з'яўляецца ізаляванай. Пры адкрыванні крана K аб'ём кожнага газу пашырыцца да аб'ёму $V_1 + V_2$, ціск іх будзе роўным p_3, а тэмпература — T_3. Карыстаючыся формулай (5.48), знойдзем змяненне энтрапіі сістэмы:

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left(\frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}\right). \tag{5.51}$$

Згодна з формуламі (3.10) і (2.12), $dU = \frac{m}{M} C_V dT$ (дзе C_V — малярная цеплаёмістасць) і $p = \frac{m}{M}\frac{RT}{V}$ (R — малярная газавая пастаянная). Падставім у выраз (5.51) замест dU і p іх значэнні:

$$\Delta S = \frac{m_1}{M_1} C_V \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} + \frac{m_2}{M_2} C_V \int_{T_2}^{T_3} \frac{dT}{T} +$$

$$+ \frac{m_1}{M_1} R \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} + \frac{m_2}{M_2} R \int_{V_2}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V}. \tag{5.52}$$

Пасля вылічэння інтэгралаў у формуле (5.52) атрымаем

$$\Delta S = \frac{m_1}{M_1} C_V \ln\frac{T_3}{T_1} + \frac{m_2}{M_2} C_V \ln\frac{T_3}{T_2} +$$

$$+ \frac{m_1}{M_1} R \ln\frac{V_1 + V_2}{V_1} + \frac{m_2}{M_2} R \ln\frac{V_1 + V_2}{V_2}. \tag{5.53}$$

Гэта і ёсць змяненне энтрапіі ў неабарачальным працэсе. Такім чынам, энтрапія пры выраўноўванні ціску і тэмпературы павялічваецца ($\Delta S >$ > 0).

Калі працэс праходзіць адыябатна, то паводле формулы (5.47)

$$dS = 0, \quad S = \text{const} ,$$

г. зн. адыябатныя раўнаважныя працэсы адбываюцца пры пастаяннай энтрапіі сістэмы.

З формулы (5.49) вынікае, што для неабарачальных працэсаў, якія адбываюцца ў ізаляванай сістэме, энтрапія яе ўзрастае. Паколькі ўсе рэальныя працэсы неабарачальныя, можна зрабіць выснову: у ізаляваных сістэмах усе працэсы адбываюцца ў напрамку ўзрастання энтрапіі. Пры дасягненні сістэмай раўнаважнага стану працэсы ў ёй спыняюцца, і энтрапія дасягае максімальнага значэння. Такім чынам, з тэрмадынамічнага пункту гледжання атрымліваецца, што ўмове раўнаважнага стану ў ізаляванай сістэме адпавядае максімум энтрапіі. Гэта дало падставу Р. Ю. Клаўзіусу сфармуляваць другі пачатак тэрмадынамікі: энтрапія любой ізаляванай сістэмы імкнецца да максімуму. Прыведзеныя вышэй разважанні справядлівыя толькі для ізаляванай сістэмы. Калі сістэма не з'яўляецца ізаляванай, то ў ёй не можа наступіць статыстычная раўнавага.

5.11. Тэрмадынамічныя патэнцыялы

Два пачаткі тэрмадынамікі і паняцце энтрапіі дазваляюць увесці некаторыя функцыі стану. Гэтыя функцыі называюць тэрмадынамічнымі патэнцыяламі. Яны ўжываюцца для апісання розных працэсаў. Тэрмадынамічныя патэнцыялы прыведзены ў табл. 5.1.

Табліца 5.1

Патэнцыял	Незалежныя пераменныя	Дыферэнцыял
Унутраная энергія U	S, V	$dU \leq TdS - pdV$
Энтальпія $H = U + pV$	S, p	$dH \leq TdS + Vdp$
Свабодная энергія Гельмгольца $F = U - TS$	T, V	$dF \leq -SdT - pdV$
Патэнцыял Гібса, свабодная энтальпія $G = U - TdS + pV$	T, p	$dG \leq -SdT + Vdp$

Заўвага. Знак роўнасці ў дыферэнцыялах адпавядае абарачальным працэсам.

Разглсдзім больш падрабязна тэрмадынамічныя патэнцыялы.

Унутраная энергія, паводле першага пачатку тэрмадынамікі (3.3), $dU = \delta Q - \delta A$. Другі пачатак тэрмадынамікі для абарачальных працэсаў з улікам роўнасці $\delta Q = TdS$ прыме выгляд

$$dU = TdS - pdV.$$

З апошняй формулы вынікае, што ўнутраная энергія U залежыць ад абагульненых каардынат S і V. Гэта дае падставу называць U тэрмадынамічным патэнцыялам.

Калі ўнутраная энергія рэчыва з'яўляецца функцыяй толькі тэмпературы і аб'ёму, тады дыферэнцыял dU мае другі выгляд:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV =$$

$$= C_V\, dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV.$$

Пры ізахорным працэсе аб'ём з'яўляецца пастаянным. Паколькі $dV = 0$, то

$$\delta Q = dU + pdV = dU.$$

Пры ізахорным працэсе малярная цеплаёмістасць

$$C_V = (\delta Q/dT)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V .$$

Энтальпія вызначаецца раўнаннем

$$H = U + pV.$$

Дыферэнцыял dH вызначаецца з формулы для dU:

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp, \qquad (5.54)$$

дзе H — тэрмадынамічны патэнцыял. Калі энтальпія залежыць ад T і V, то

$$dH = (\frac{\partial H}{\partial T})_p dT + (\frac{\partial H}{\partial V})_T dV = C_p dT + [V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_p] dp . \quad (5.54\ а)$$

Пры ізабарным працэсе ціск p пастаянны. Паколькі $dp = 0$, то, паводле формул (3.3) і (5.54), маем

$$\delta Q = dU + pdV = dH - pdV - Vdp + pdV = dH.$$

У выпадку ізабарнага працэсу $\delta Q = dH$, таму малярная цеплаёмістасць пры пастаянным ціску

$$C_p = (\frac{\delta Q}{\partial T})_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p .$$

С в а б о д н а я э н е р г і я Г е л ь м г о л ь ц а, або проста с в а б о д н а я э н е р г і я, вызначаецца раўнаннем

$$F = U - TS,$$

а яе дыферэнцыял

$$dF = -SdT + pdV,$$

дзе F — тэрмадынамічны патэнцыял. Пры ізатэрмічных працэсах $T = \mathrm{const}$. З улікам $dT = 0$ і $TdS - \delta Q \geq 0$ можна запісаць

$$dF = dU - TdS - SdT = dU - TdS = \delta Q - \delta A - TdS \leq \delta A.$$

У выпадку ізатэрмаізахорных працэсаў у тэрмадынамічнай сістэме $T = \mathrm{const}$ і $V = \mathrm{const}$. Пры $dT = 0$ і $dV = 0$ маем

$$dF = d(U - TS) = \delta Q - TdS \leq 0. \quad (5.55)$$

З няроўнасці (5.55) для ізатэрмаізахорнага працэсу вынікае наступнае сцвярджэнне: калі тэрмадынамічная сістэма пры пастаянным аб'ёме і пастаяннай тэмпературы знаходзіцца ў раўнавазе, то свабодная энергія Гельмгольца мае мінімальнае значэнне ў параўнанні з суседнімі нераўнаважнымі станамі.

П а т э н ц ы я л Г і б с а вызначаецца як

$$G = U - TS + pV,$$

а яе дыферэнцыял —

$$dG = -SdT + Vdp,$$

дзе G — тэрмадынамічны патэнцыял.

Для ізатэрмаізабарных працэсаў у тэрмадынамічных сістэмах $T = \text{const}$ і $p = \text{const}$. Улічваючы, што $dT = 0$ і $dp = 0$, можна запісаць

$$dG = d(U - TS + pV) = \delta Q - TdS \leq 0. \qquad (5.56)$$

З няроўнасці (5.56) можна атрымаць наступную выснову: калі тэрмадынамічная сістэма пры пастаянным ціску p і пастаяннай тэмпературы T навакольнага асяроддзя знаходзіцца ў раўнавазе, то патэнцыял Гібса мае мінімальнае значэнне ў параўнанні з суседнімі нераўнаважнымі станамі.

Калі ведаць тэрмадынамічныя патэнцыялы, то можна знайсці іх прыватныя вытворныя, якія з'яўляюцца параметрамі стану. Гэта вынікае з выразаў для дыферэнцыялаў патэнцыялаў:

$$T = (\partial U/\partial S)_V = (\partial H/\partial S)_p \ ;$$

$$S = -(\partial F/\partial T)_V = -(\partial G/\partial T)_p \ ;$$

$$p = -(\partial U/\partial V)_S = -(\partial F/\partial V)_T \ ;$$

$$V = (\partial H/\partial p)_S = -(\partial G/\partial T)_T \ .$$

5.12. Статыстычны сэнс другога пачатку тэрмадынамікі

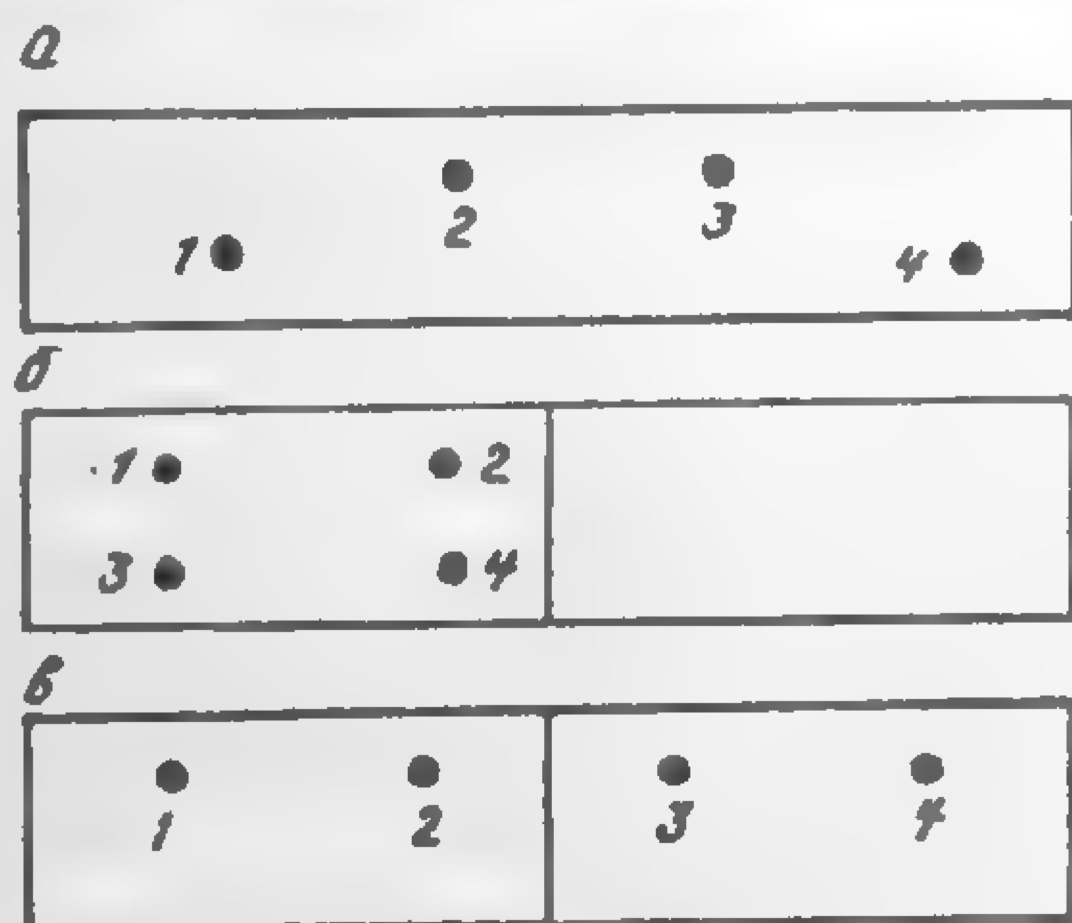
Другі пачатак тэрмадынамікі мае статыстычную прыроду. З'явы мікрасвету (сутыкненне малекул, размеркаванне малекул па хуткасцях і інш.) падпарадкоўваюцца закону размеркавання выпадковых велічынь, так званаму закону вялікіх лікаў. Да адной ці некалькіх малекул нельга прымяніць закон вялікіх лікаў, другі пачатак тэрмадынамікі.

Статыстычны змест другога пачатку быў раскрыты Л. Больцманам. З малекулярна-кінетычнага пункту гледжання сутнасць другога пачатку заключаецца ў тым, што прырода імкнецца ад станаў менш імаверных да станаў больш імаверных.

Відавочна, што аднаму пэўнаму макрастану сістэмы N можа адпавядаць вялікая колькасць мікрастанаў N_1, N_2, N_3,..., якія адрозніваюцца паміж сабой размяшчэннем часцінак, што маюць аднолькавую энергію. Тэрмадынамічная імавернасць дадзенага макрастану сістэмы вызначаецца па формуле

$$W = \frac{N!}{N_1!\ N_2!\ N_3!\dots}.$$

Яна адрозніваецца ад матэматычнай імавернасці, звычайна яе называюць проста імавернасцю. Матэматычная імавернасць некаторай падзеі роўная стасунку колькасці выпадкаў, якія спрыялі дадзенай падзеі, да агульнай колькасці роўнамагчымых выпадкаў. Такім чынам, яна не перавышае адзінкі. Тэрмадынамічная імавернасць, наадварот, ёсць цэлы лік, не меншы за адзінку ($W \geq 1$). Растлумачым сэнс тэрмадынамічнай імавернасці на параўнальна простым прыкладзе. Пасудзіну ў думках разбілі на дзве роўныя часткі — левую і правую. У пасудзіне знаходзяцца чатыры малекулы (рыс. 5.16, *а*). У выніку хаатычнага руху размеркаванне іх па частках пасудзіны будзе мяняцца. Пранумаруем малекулы. Падлікі паказваюць, што існуе 16 спосабаў размеркавання малекул як у левай, так і ў правай палавіне пасудзіны. Значыць, колькасць спосабаў рэалізацыі дадзенага стану вызначае імавернасць гэтага стану. У выпадку чатырох малекул імавернасць таго, што ўсе малекулы збяруцца ў адной палавіне пасудзіны, роўная 1/8, тэрмадынамічная імавернасць — 1 (рыс. 5.16, *б*). Калі ў кожнай палавіне знаходзіцца па дзве малекулы, то $W = 2$ (рыс. 5.16, *в*). Аднак з павелічэннем колькасці малекул становішча мяняецца. Так, напрыклад, для дзесяці малекул імавернасць таго, што малекулы збяруцца ў адной палавіне пасудзіны, роўная 1/512, а $W = 1$. Калі ў абедзвюх частках пасудзіны знаходзіцца па 5 малекул, то тэрмадынамічная імавернасць роўная 252. У агульным выпадку для N малекул імавернасць таго, што малекулы збяруцца ў адной палавіне пасудзіны, роўная $2/2^N$.



Рыс. 5.16.

Такім чынам, імавернасць таго, што ў выніку цеплавога руху ўсе малекулы збяруцца ў адной палавіне пасудзіны, практычна роўная нулю. Працэс распаўсюджвання газу на ўсю пасудзіну з'яўляецца неабарачальным. Гэта адпавядае росту энтрапіі да некаторага максімальнага значэння. У 1896 г. Л. Больцман выказаў думку, што паміж энтрапіяй S і лагарыфмам тэрмадынамічнай імавернасці $\ln W$ павінна быць прамая залежнасць: $S \sim \ln W$, У 1906 г. М. Планк знайшоў, што каэфіцыентам прапарцыйнасці з'яўляецца пастаянная Больцмана k:

$$S = k \ln W + S_0 \,. \tag{5.57}$$

Гэта формула як прызнанне заслуг Больцмана носіць яго імя.

Звычайна цікавасць мае толькі змяненне энтрапіі ізаляванай сістэмы. Пры пераходзе са стану *1*, якому адпавядае імавернасць W_1, у стан 2, якому адпавядае імавернасць W_2, энтрапія мяняецца ад S_1 да S_2. Тады з формулы (5.57) вынікае

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1} \,. \tag{5.58}$$

Неабарачальныя працэсы адбываюцца самаадвольна да таго часу, пакуль сістэма не дасягне стану, якому адпавядае найбольшая імавернасць; энтрапія пры гэтым імкнецца да максімуму. Гэтае сцвярджэнне з'яўляецца адной з фармулёвак другога пачатку тэрмадынамікі і называецца *законам узрастання энтрапіі.*

Прывядзём некаторыя прыклады змянення энтрапіі: 1) пашырэнне газу ў пустату ў ізаляванай сістэме пераводзіць яго з менш імавернага ў больш імаверны стан; 2) поўнае перамяшчэнне малекул двух газаў у выніку дыфузіі; 3) выраўноўванне тэмператур двух цел з рознымі выходнымі тэмпературамі. Аднак пры гэтым узнікае адна абставіна. Другі пачатак тэрмадынамікі не «забараняе» цалкам працэсаў, у якіх энтрапія можа памяншацца. Наадварот, ён сцвярджае, што такія працэсы надзвычай малаверагодныя. Напрыклад, няхай тэмпература аднаго цела $T_1 = 301$ К, а другога $T_2 = 300$ К. Ад халоднага да гарачага цела павінна самаадвольна перайсці $\Delta Q = 1 \cdot 10^{-7}$ Дж энергіі. Тады рознасць энтрапій

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_2} - \frac{\Delta Q}{T_1} = \left(\frac{10^{-7}}{300} - \frac{10^{-7}}{301}\right) \text{Дж/К} \approx 10^{-12} \text{ Дж/К}. \tag{5.59}$$

У сувязі з малой рознасцю тэмператур будзем лічыць яе пастаяннай. З формул (5.58) і (5.59) атрымаем

$$\frac{W_2}{W_1} = e^{\frac{\Delta S}{k}} = e^{\frac{10^{-12}}{1,38\cdot 10^{-23}}} \approx e^{10^{11}}.$$

Гэта азначае, што з $e^{10^{11}}$ выпадкаў пераходу $1 \cdot 10^{-7}$ Дж цеплыні ад гарачага цела да халоднага магчымы толькі адзін выпадак пераходу гэтай колькасці цеплыні ад халоднага цела да гарачага. Ніхто ніколі не назіраў у прыродзе гэтую з'яву. Энтрапія характарызуе імавернасць, з якой устанаўліваецца той ці іншы стан. Акрамя таго, энтрапія з'яўляецца меркай хаатычнасці або неабарачальнасці.

Абагульняючы сказанае, другі пачатак тэрмадынамікі можна сфармуляваць наступным чынам: калі ізаляваная сістэма ў некаторы момант часу знаходзіцца ў нераўнаважным макраскапічным стане, то найбольш імаверным вынікам у наступныя моманты часу будзе манатоннае ўзрастанне энтрапіі і сістэмы.

5.13. Межы прымянімасці другога пачатку тэрмадынамікі

Пры разглядзе ідэальнага цыкла Карно мы бачылі, што частка цеплыні, атрыманая ад награвальніка, паступае ў халадзільнік, дзе абясцэньваецца. Згодна з першым пачаткам тэрмадынамікі, у ізаляванай сістэме могуць адбывацца ўсе магчымыя працэсы ператварэння і перадачы энергіі, але сума ўсіх відаў энергіі застаецца пастаяннай, паколькі ў гэтых працэсах у выніку цеплаперадачы адбываецца аднабакова накіраваны працэс пераходу цеплыні ад больш нагрэтых цел да менш нагрэтых. Гэтая накіраванасць вядзе да выраўноўвання тэмператур усіх цел. Але калі тэмпературы ўсіх частак ізаляванай сістэмы зраўноўваюцца, спыняюцца працэсы ператварэння цеплыні ў механічную работу.

Р. Ю. Клаўзіус на падставе другога пачатку тэрмадынамікі прыйшоў да высновы, што эвалюцыя Сусвету павінна закончыцца ў рэшце рэшт тэрмадынамічным раўнаважным станам з максімумам энтрапіі. Ён лічыў, што настане час, калі ўсе целы ў Сусвеце будуць мець аднолькавую тэмпературу. Усе формы энергіі Сусвету цалкам пяройдуць у цеплавую, таму спыняцца любыя змены. Немагчыма будзе існаванне якіх-небудзь арганізаваных сістэм і макраскапічных працэсаў. Настане «цеплавая смерць» Сусвету. Аднак такая выснова з'яўляецца няправільнай, паколькі другі пачатак тэрмадынамікі ўстаноўлены на падставе доследаў, праведзеных толькі ў ізаляваных сістэмах. У

сапраўднасці Сусвет не з'яўляецца ізаляванай сістэмай. Таму няма падстаў распаўсюджваць другі пачатак тэрмадынамікі на ўвесь Сусвет.

Такім чынам, існуе верхняя мяжа прымянімасці другога пачатку тэрмадынамікі — узрастанне энтрапіі нельга лічыць адзінай тэндэнцыяй развіцця з'яў астранамічных маштабаў. Існуе таксама і ніжняя мяжа прымянімасці гэтага пачатку: яго нельга выкарыстоўваць у адносінах да мікрасістэм, напрыклад да апісання паводзін броўнаўскіх часцінак. У Сусвеце няма і не можа быць тэрмадынамічнай раўнавагі.

5.14. Тэарэма Нэрнста

Першы і другі пачаткі тэрмадынамікі не даюць дастатковых звестак аб паводзінах тэрмадынамічнай сістэмы пры абсалютным нулі. Таму неабходна дапоўніць іх трэцім пачаткам, які называюць тэарэмай Нэрнста. Гэтая тэарэма ў вузкім сэнсе сцвярджае, што пры абсалютным нулі (T = 0К) усе змяненні энтрапіі ΔS ператвараюцца ў нуль:

$$\lim_{T \to 0} \Delta S = 0 .$$

Згодна з М. Планкам, які пашырыў цеплавую тэарэму Нэрнста, энтрапія S усіх чыстых рэчываў пры абсалютным нулі ператвараецца ў нуль:

$$\lim_{T \to 0} S = 0 .$$

Энтрапія S аднароднай сістэмы

$$S = \int_0^T dS = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} .$$

З тэарэмы Нэрнста вынікае шэраг важных высноў аб паводзінах тэрмадынамічных велічынь паблізу абсалютнага нуля. Так, ператвараюцца ў нуль цеплаёмістасці C_V і C_p. Каэфіцыент цеплавога пашырэння $(\partial V/\partial T)_V = 0$ і тэрмічны каэфіцыент ціску $(\partial p/\partial T)_V = 0$ пры $T \to 0$. Далей, рознасць цеплаёмістасцей $C_p - C_V$ ператвараецца ў нуль хутчэй, чым самі цеплаёмістасці. Таму $\dfrac{C_p - C_V}{C_V} = 0$ пры $T = 0$. Аднак у тэарэме Нэрнста нічога не гаворыцца аб тым, з якой хуткасцю ператвараюцца ў нуль C_p і C_V пры імкненні тэмпературы да нуля.

З цеплавой тэарэмы Нэрнста вынікае, што абсалютны нуль не можа быць дасягнуты пры дапамозе адыябатных працэсаў. Да яго можна толькі асімптатычна набліжацца. Гэта тлумачыцца тым, што ізатэрма

$T = 0$ супадае з адыябатай $S = 0$. Таму ніякая адыябата з $S \neq 0$ не можа перасякацца з ізатэрмай $T = 0$. Але паколькі любы тэрмадынамічны працэс можна паказаць як сукупнасць адыябатных і ізатэрмічных працэсаў, то абсалютны нуль ніколі не можа быць дасягнуты. З недасягальнасці абсалютнага нуля вынікае немагчымасць ажыццяўлення цыклу Карно з тэмпературай халадзільніка $T = 0$. Таму немагчыма пабудаваць пераўтваральнік цеплавой энергіі ў механічную з ККДз $\eta = 1$. Трэбы падкрэсліць, што цеплавая тэарэма Нэрнста распаўсюджваецца на раўнаважныя станы. Аднак у некаторых целах (напрыклад, у шкле) унутраная раўнавага не можа ўзнікнуць з-за моцнага ўзрастання часу рэлаксацыі пры паніжэнні тэмпературы. У гэтым стане энтрапія цел не імкнецца да нуля пры $T \to 0$.

6. РЭАЛЬНЫЯ ГАЗЫ І ПАРА

Разрэджаныя рэальныя газы апісваюцца законамі ідэальнага газу толькі пры высокіх тэмпературах і дастаткова нізкіх цісках. З павелічэннем ціску і паніжэннем тэмпературы рэальныя газы выяўляюць значныя адхіленні ад законаў ідэальных газаў. Гэта тлумачыцца тым, што не заўсёды магчыма грэбаваць памерамі малекул і сіламі ўзаемадзеяння паміж імі. Узаемадзеянне паміж малекуламі ў рэальных газах характарызуецца іх прыцягненнем і адштурхоўваннем. Сярэдняя кінетычная энергія малекул становіцца параўнальнай з сярэдняй патэнцыяльнай энергіяй узаемадзеяння.

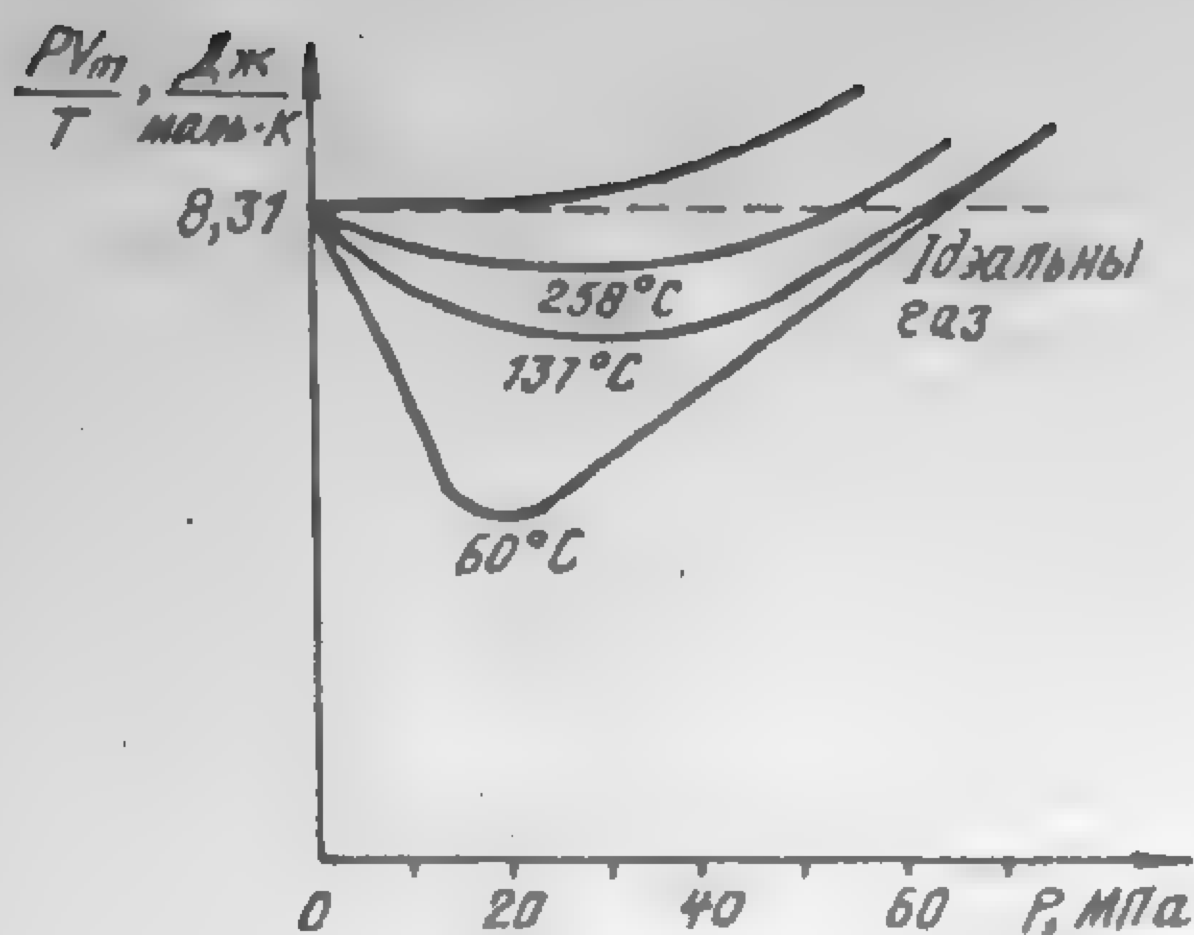
Рэальныя газы пры дастаткова нізкіх тэмпературах і высокіх цісках кандэсуюцца — пераходзяць у вадкі стан. Газ, які можа знаходзіцца ў раўнавазе са сваёй кандэнсаванай фазай, часта называюць *парай.*

6.1. Адхіленне ад законаў ідэальнага газу

Мадэль ідэальнага газу як сукупнасць неўзаемадзейных матэрыяльных пунктаў (малекул) справядлівая для разрэджаных рэальных газаў. З павелічэннем ціску ўласцівасці рэальных газаў пачынаюць адрозніваца ад адпаведных уласцівасцей ідэальных газаў. Паводле законаў Бойля—Марыёта (2.25) і Мендзялеева—Клапейрона (2.12) велічыні pV і pV/T пры пастаяннай тэмпературы і розных цісках павінны былі б застацца пастаяннымі. На самай жа справе гэтыя велічыні залежаць ад ціску. У якасці прыкладу разгледзім эксперыментальныя крывыя залежнасці велічыні pV_m/T ад ціску пры розных тэмпературах для CO_2 (рыс. 6.1). Калі б паводзіны вуглекіслаты CO_2 дакладна адпавядалі раўнанню Мендзялеева—Клапейрона, то вылічаныя на аснове эксперыменту велічыні pV_m/T павінны былі б мець адно і тое ж значэнне пры ўсіх тэмпературах і цісках, роўныя малярнай газавай пастаяннай R (штрыхавая лінія). Аднак аналіз крывых пераконвае ў тым, што раўнанне (2.12) пры вялікіх цісках няправільна апісвае залежнасці pV_m/T ад p. З паніжэннем ціску стасунак

pV_m/T пры ўсіх тэмпературах імкнецца да аднаго і таго ж значэння — малярнай газавай пастаяннай R.

Такім чынам, ужо пры некаторым ціску пачынаецца адхіленне паводзінаў газаў ад законаў ідэальнага газу. Чым большы ціск, тым больш значныя адхіленні ад законаў ідэальнага газу. Законы ідэальных газаў не выконваюцца таксама пры вельмі нізкіх тэмпературах.

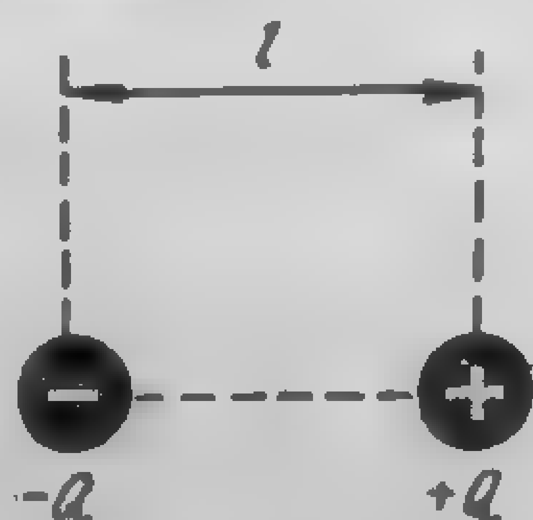


Рыс. 6.1.

6.2. Патэнцыял парнага ўзаемадзеяння малекул

Электроны ў атаме ўтрымліваюцца кулонаўскімі сіламі прыцягнення рознаіменных зарадаў. Атам у цэлым электрычна нейтральны. Малекулы складаюцца з атамаў. Сілы, якія ўтрымліваюць атамы ў малекуле, таксама з'яўляюцца электрычнымі.

Малекулы па сваіх электрычных уласцівасцях падзяляюцца на палярныя (дыпольныя) і непалярныя. Малекулы першага тыпу ўяўляюць сабой два рознаіменныя аднолькавыя па абсалютным значэнні зарады, якія знаходзяцца на блізкай адлегласці l адзін ад аднаго (рыс. 6.2) (малекулы вады і інш.). Дыполь такой малекулы характарызуецца электрычным момантам, роўным здабытку зараду і адлегласці паміж імі. У непалярных малекул цэнтры дадатных і адмоўных зарадаў супадаюць (малекулы вадароду, азоту, кіслароду і інш.). Разгледзім два тыпы сувязей атамаў у малекуле: іонная і кавалентная. *Іонная сувязь* узнікае ў выніку дзеяння кулонаўскіх сіл прыцягнення паміж дадатнымі і адмоўнымі іонамі. Гэта забяспечвае ўтварэнне малекулы. Напрыклад, малекула NaCl складаецца з дадатнага іона Na^+ і адмоўнага іона Cl^-. Будова атамаў і законы руху электронаў у іх разглядаюцца ў квантавай механіцы. Неабходна ведаць, што ў некаторых выпадках электрон ці некалькі электронаў вельмі слаба звязаны з адпаведным атамам. У іншых выпадках электроны не толькі вельмі моцна звязаны з атамам, але пры адпаведных умовах атам можа захопліваць (або аддаваць) электрон ці нават два электроны. Такія атамы называюць *дадатнымі* (адмоўнымі) *іонамі*.

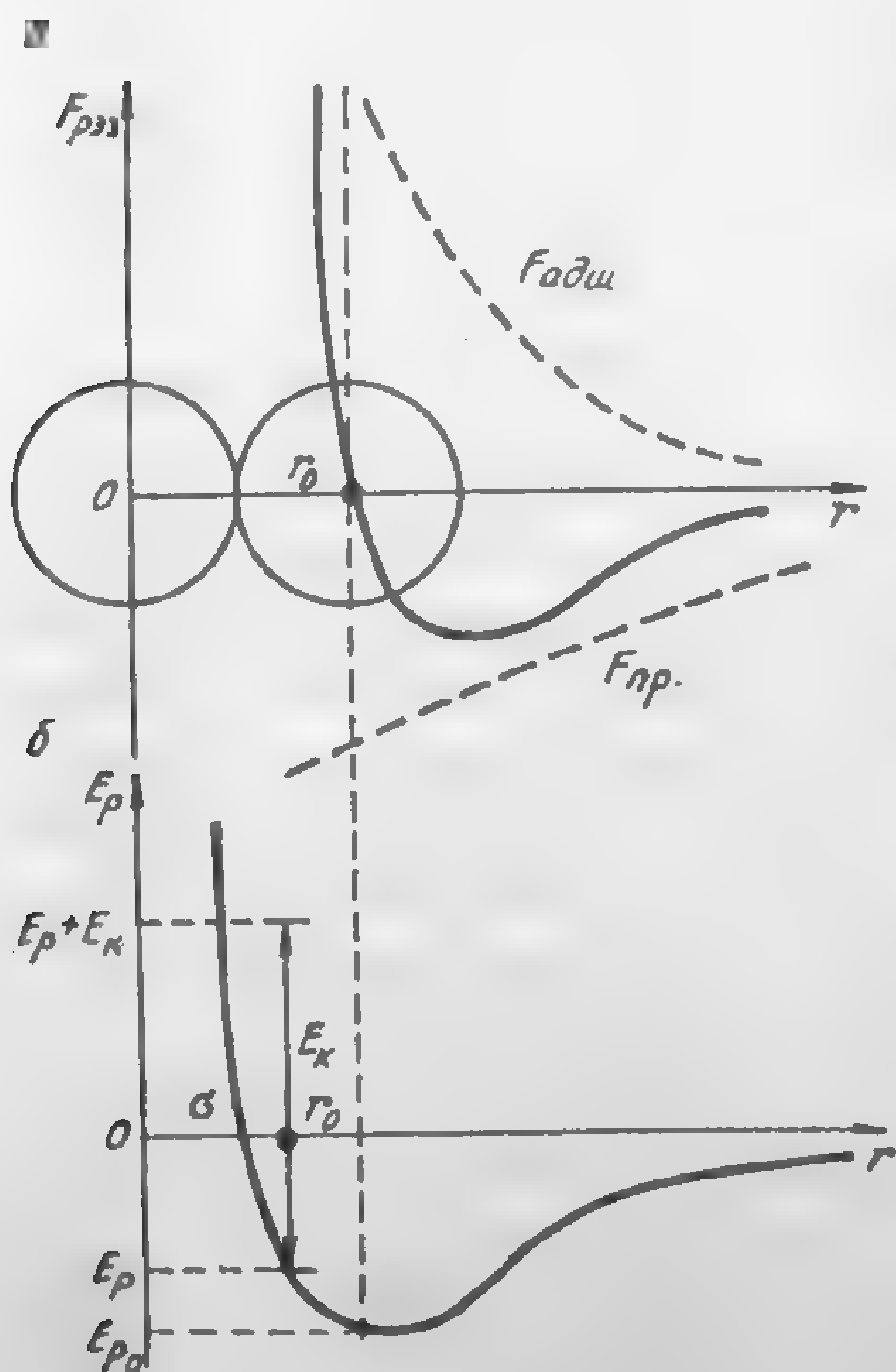


Рыс. 6.2.

Іонная сувязь не дае магчымасці растлумачыць існаванне малекул, якія складаюцца з аднолькавых атамаў, напрыклад H_2, O_2, N_2 і г. д. Паміж атамамі ў такіх малекулах існуе *кавалентная сувязь*, якая разглядаецца толькі ў квантавай механіцы.

Сілы прыцягнення паміж малекуламі рэальнага газу пры параўнальна вялікіх адлегласцях паміж імі часта называюць *сіламі Ван-дэр-Ваальса.* Гэтыя сілы ўзнікаюць у выніку таго, што пры невялікім змяшчэнні адмоўных і дадатных зарадаў у нейтральнай малекуле яна ператвараецца ў дыполь. Трэба адзначыць, што сілы Ван-дэр-Ваальса ўзнікаюць пры поўнай адсутнасці абмену зарадам.

На рыс. 6.3 паказаны крывыя залежнасці сіл узаемадзеяння (*а*) і патэнцыяльнай энергіі (*б*) ад адлегласці паміж малекуламі. Сілы міжмалекулярнага ўзаемадзеяння ўяўляюць сабой раўнадзейную сіл прыцягнення і адштурхоўвання. У стане раўнавагі $r = r_0$ сілы міжмалекулярнага ўзаемадзеяння роўныя нулю ($F_{рэз} = 0$), а патэнцыяльная энергія мінімальная. Гэта адпавядае выпадку, калі $r_0 = d$, дзе d — адлегласць паміж цэнтрамі ўзаемадзейных малекул. Пры $r = r_0$ сілы прыцягнення паміж малекуламі ніколі не будуць роўныя нулю.



Рыс. 6.3.

Універсальнай формулы $E_p\ (r)$ не існуе, яна можа быць выкарыстана толькі для канкрэтных малекул.

Патэнцыяльная энергія парнага ўзаемадзеяння непалярных малекул

$$E_p\ (r) = -C_1\ /r^m + C_2\ /r^n, \quad (6.1)$$

дзе C_1 і C_2 — некаторыя пастаянныя, якія залежаць ад асаблівасцей будовы малекул. Першы член выразу (6.1) апісвае прыцягненне, другі член — адштурхоўванне малекул. З улікам гэтага формула (6.1) мае выгляд:

$$E_p(r)=4E_{p_0}[-(\sigma/r^6+(\sigma/r)^{12}]\ (6.2)$$

і называецца *патэнцыялам Ленарда—Джонса.* Ён шырока выкарыстоўваецца ў тэорыі газаў і

вадкасцей. Сэнс значэнняў E_{p_0} і σ зразумелы з рыс. 6.3, *б*. Паводле формулы (6.2), сілы ўзаемадзеяння паміж дзвюма малекуламі не мяняюцца ў прысутнасці, напрыклад, трэцяй малекулы.

Адзначым, што для палярных малекул у раўнанне (6.1) дадаецца трэці член, які ўлічвае залежнасць усярэдненых сіл узаемадзеяння не толькі ад адлегласці, але і ад тэмпературы. Такім чынам, узаемадзеянне малекул рэальных газаў адбываецца на адлегласці, і малекулы не набліжаюцца да прамога пругкага сутыкнення.

6.3. Раўнанне Ван-дэр-Ваальса

Вядома больш за 150 раўнанняў стану рэальных газаў, атрыманых эмпірычным і тэарэтычным шляхамі. Спынімся падрабязна на раўнанні Ван-дэр-Ваальса для рэальнага газу. Гэтае раўнанне можа быць атрымана з простых фізічных меркаванняў і дае тлумачэнні цэлага шэрагу з'яў, што назіраюцца не толькі ў рэальных газах, але і ў вадкасцях.

Малекулы, якія займаюць некаторы аб'ём, пачынаюць узаемадзейнічаць паміж сабой з некаторай адлегласці. Таму, каб атрымаць раўнанне стану рэальнага газу, неабходна ўвесці ў раўнанне Мендзялеева—Клапейрона два паправачныя члены. Першы член — папраўка p_i улічвае дзеянне сіл узаемнага прыцягнення паміж малекуламі і называецца *ўнутраным ціскам* газу. Другі член — пастаянная b — улічвае сілы адштурхоўвання і з'яўляецца *папраўкай на аб'ём.*

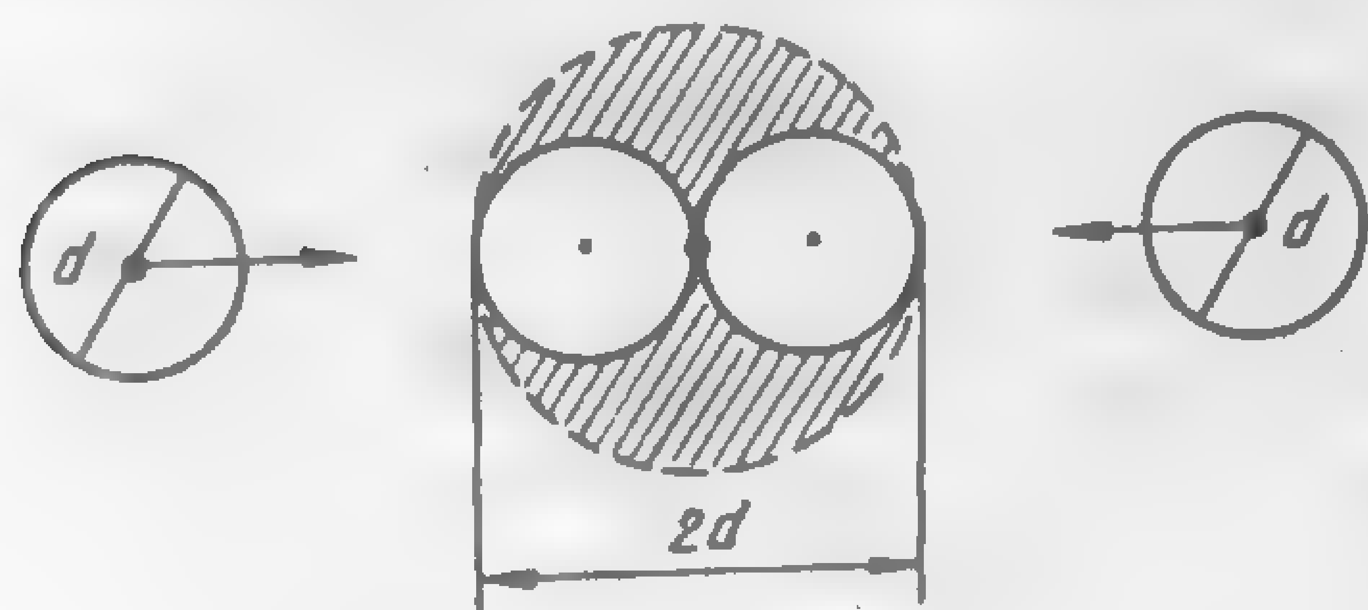
Разгледзім p_i. Дзеянне сіл прыцягнення паміж малекуламі праяўляецца ў тым, што яны імкнуцца наблізіць малекулы адну да адной, г. зн. аказваць такое ж уздзеянне, як і вонкавы ціск. Гэтае ўзаемадзеянне малекул памяншае іх ціск на сценкі пасудзіны. Для малекул, якія знаходзяцца ўнутры аб'ёму газу, сілы прыцягнення ўзаемна ўраўнаважваюцца і не ўплываюць на характар руху малекул. Раўнадзейная сіл прыцягнення такіх малекул будзе накіравана ўнутр газу па нармалі да сценкі. Унутраны ціск роўны сіле прыцягнення, якая дзейнічае на адзінку плошчы пласта. Гэтая сіла прапарцыйная канцэнтрацыі малекул газу n. Але колькасць малекул, якія знаходзяцца ў прысценным пласце, таксама прапарцыйная n. Такім чынам, унутраны ціск p_i прапарцыйны n^2 . Калі n адваротна прапарцыйная малекулярнаму аб'ёму V_m , то

$$p_i = a/V_m^2 ,$$

дзе a — пастаянная Ван-дэр-Ваальса.

У выніку ўзаемнага прыцягнення малекул ціск газу на сценкі пасудзіны будзе меншы на велічыню a/V_m^2 у параўнанні з ціскам ідэальнага газу. Таму поўны ціск у газе складаецца з ціску на газ сценак пасудзіны p і ўнутранага ціску p_i: $p + p_i = p \quad + a/V_m^2$.

У раўнанні стану ідэальнага газу для аднаго моля $pV_m = RT$ малярны аб'ём V_m — гэта аб'ём прасторы, у якой рухаюцца малекулы. У рэальным газе V_m меншы, чым у ідэальным у выніку таго, што малекулы маюць поўны ўласны аб'ём. Будзем меркаваць, што мае месца толькі сутыкненне дзвюх малекул.



Рыс. 6.4.

І. Д. Ван-дэр-Ваальс разглядаў малекулы, якія маюць сферычную форму з эфектыўным дыяметрам d. Пры сутыкненні дзвюх малекул цэнтры іх могуць наблізіцца на адлегласць d (рыс. 6.4). Дзве малекулы ўпісваюцца ў сферу аб'ёмам $4\pi d^3/3$ (эфектыўны аб'ём дзвюх малекул).

Такім чынам, эфектыўны аб'ём адной малекулы

$$V_{\text{м}}^{\text{эф}} = \frac{2}{3}\pi d^3 . \tag{6.3}$$

Памножым роўнасць (6.3) на пастаянную Авагадра і знойдзем папраўку b:

$$b = \frac{2}{3}\pi d^3 N_{\text{A}} = 4\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 N_{\text{A}} , \tag{6.4}$$

дзе $V_{\text{м}} = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3$ — аб'ём адной малекулы. З формулы (6.4) вынікае, што папраўка на аб'ём у чатыры разы большая за ўласны аб'ём малекул. Малекулы, якія маюць большую кінетычную энергію пры больш высокай тэмпературы, могуць наблізіцца на меншыя адлегласці, чым малекулы з меншай кінетычнай энергіяй. Таму пры павелічэнні тэмпературы эфектыўны радыус памяншаецца, г. зн. памяншаецца папраўка b. Яна таксама залежыць ад ціску. Рознасць $V_m - b$ вызначае *свабодны аб'ём*, у якім рухаюцца малекулы.

Такім чынам, раўнанне стану рэальнага газу з улікам паправак b і $p_i = a/V_m^2$ для 1 моль прыме выгляд

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT. \tag{6.5}$$

Падставім у раўнанне (6.5) замест V_m яго значэнне з выразу $V = \frac{m}{M} V_m$ і атрымаем раўнанне Ван-дэр-Ваальса для адвольнай масы m газу:

$$\left(p + \frac{m^2}{M^2}\frac{a}{V^2}\right)\left(V - \frac{m}{M}b\right) = \frac{m}{M} RT. \tag{6.6}$$

Пры дапамозе раўнання Ван-дэр-Ваальса можна апісаць паводзіны газу ў вобласці нізкіх тэмператур і высокіх ціскаў са значна большай дакладнасцю, чым гэта дазваляе зрабіць раўнанне Мендзялеева—Клапейрона. Аднак у формулах (6.5) і (6.6) не ўлічваецца магчымасць утварэння груп малекул. У сапраўднасці ў газах нават пры высокіх тэмпературах утвараюцца групы з дзвюх, трох, чатырох і больш малекул. Чым ніжэй тэмпература, тым больш малекулярных груп, тым мацнейшая сувязь паміж малекуламі ў групе. Пры пэўных умовах пачынаецца працэс інтэнсіўнага групаўтварэння — працэс кандэнсацыі.

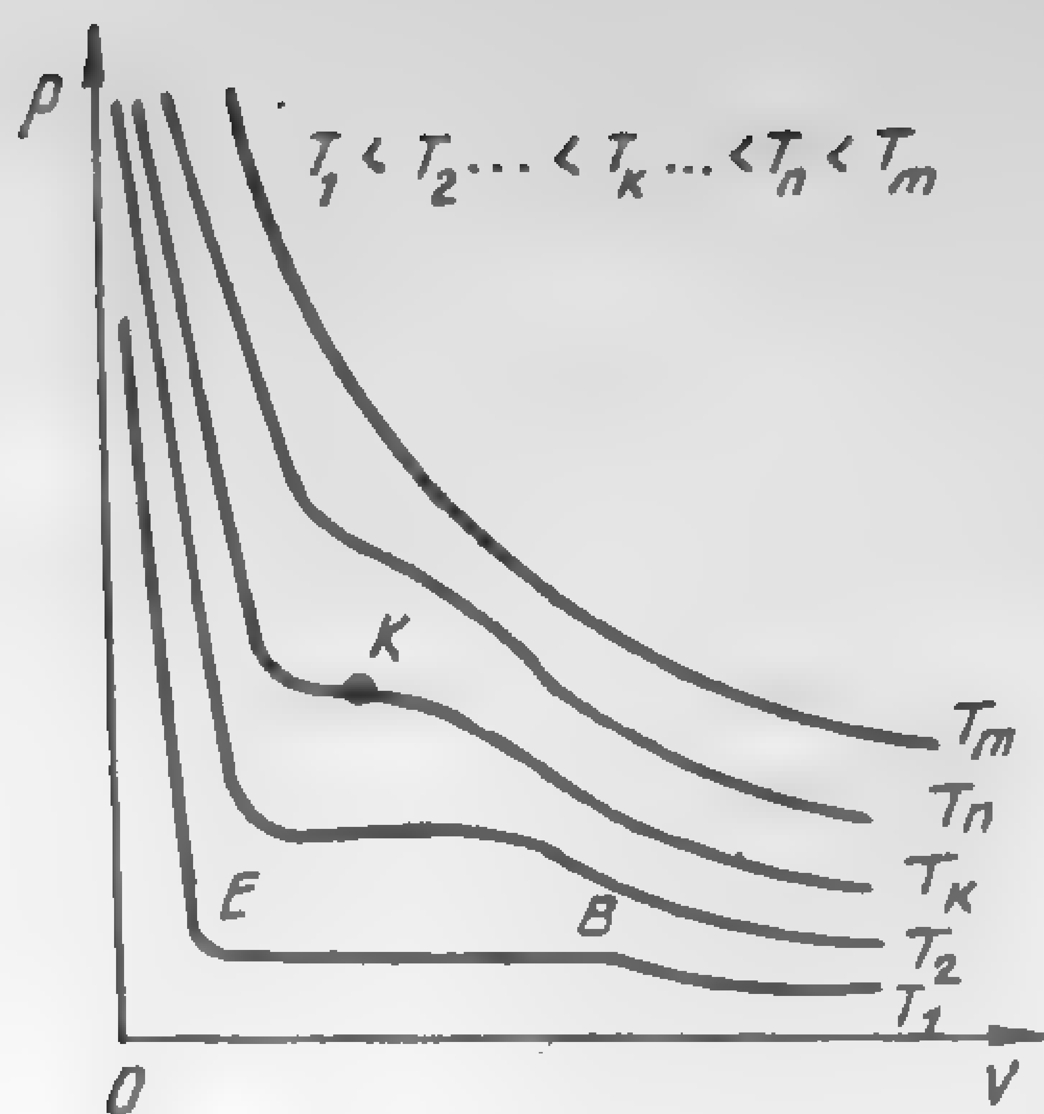
Не існуе універсальнага раўнання стану для рэальнага газу і для вадкасцей. Дакладнае раўнанне стану можа быць паказана ў выглядзе варыяльнага раўнання стану:

$$pV_m = RT + A_1(T)/V_m + A_2(T)/V_m^2 + \ldots, \tag{6.7}$$

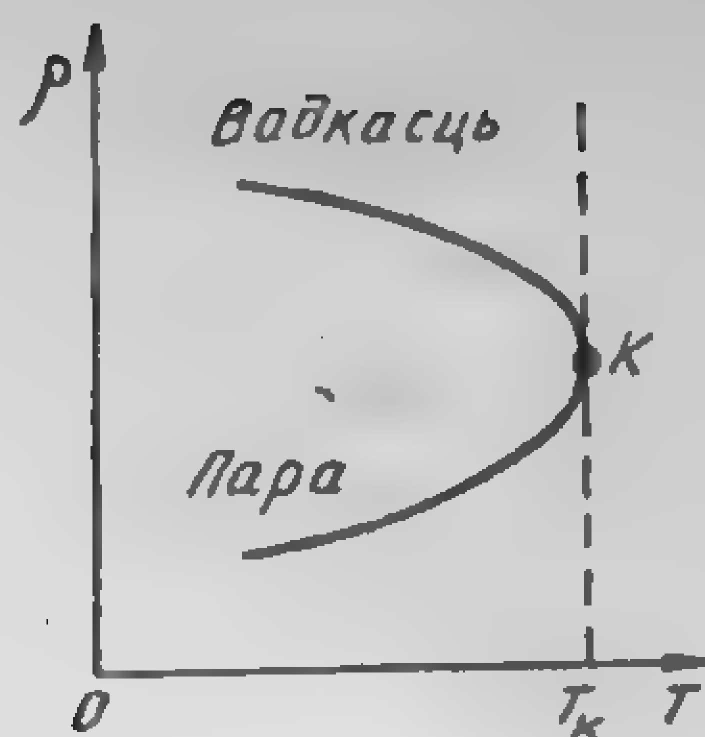
дзе $A_1(T)$, $A_2(T)$ — варыяльныя каэфіцыенты, якія можна знайсці, калі ведаць характар узаемадзеяння паміж малекуламі. Раўнанне (6.7) абмяжоўваецца пры практычных разліках невялікім лікам першых членаў.

6.4. Параўнанне ізатэрм Ван-дэр-Ваальса з эксперыментальнымі ізатэрмамі

Сям'я эксперыментальных ізатэрм пры розных тэмпературах прыведзена на рыс. 6.5. З павышэннем тэмпературы гарызантальны адрэзак *BE* эксперыментальнай ізатэрмы рэальнага газу памяншаецца. Можна сказаць, што пры нізкай шчыльнасці і высокай тэмпературы рэальны газ паводзіць сябе як ідэальны. Пры павелічэнні ціску ($T < T_к$) газ спачатку сціскаецца прыкладна па законе Бойля—Марыёта, а потым



Рыс. 6.5.



Рыс. 6.6.

у выніку ўзмоцненага дзеяння сіл прыцягнення эксперыментальная крывая паступова разыходзіцца з ізатэрмай ідэальнага газу. Участак BE пры тэмпературы $T_к$ ператвараецца ў пункт перагібу K, які называецца *крытычным*.

Скарачэнне ўчастка BE пры павышэнні тэмпературы ($T < T_к$) азначае, што рознасць аб'ёмаў вадкасці і насычанай пары памяншаецца, а шчыльнасці ў крытычным пункце K будуць аднолькавымі. У гэтым пункце знікае ўсякая розніца паміж вадкасцю і парай і каэфіцыент паверхневага нацяжэння становіцца роўным нулю. На рыс. 6.6 паказана залежнасць шчыльнасці вадкасці і насычанай пары ад тэмпературы.

Раўнанне Ван-дэр-Ваальса (6.6) дае магчымасць пабудаваць тэарэтычную ізатэрму рэальнага газу і параўнаць яе з ізатэрмай ідэальнага газу і эксперыментальнай ізатэрмай рэальнага газу. Для пабудовы тэарэтычнай ізатэрмы рэальнага газу выкарыстоўваюць раўнанне (6.5). Раскрыем дужкі, памножым дзве часткі раўнання на V_m^2/p і атрымаем раўнанне Ван-дэр-Ваальса ў наступным выглядзе:

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) V_m^2 + \frac{a}{p} V_m - \frac{ab}{p} = 0 . \qquad (6.8)$$

Формула (6.8) з'яўляецца раўнаннем трэцяй ступені адносна малярнага аб'ёму. На рыс. 6.7 паказаны ізатэрмы Ван-дэр-Ваальса, г. зн. залежнасць ціску ад аб'ёму V_m пры пастаянных тэмпературах T_1, T_2 і T_3. У адрозненне ад ізатэрм ідэальнага газу, якія маюць выгляд гіпербалы (pV = const пры T = const) ізатэрмы Ван-дэр-Ваальса характарызуюцца абласцямі з максімумамі і мінімумамі, дзе кожнаму значэнню ціску адпавядаюць тры значэнні аб'ёму.

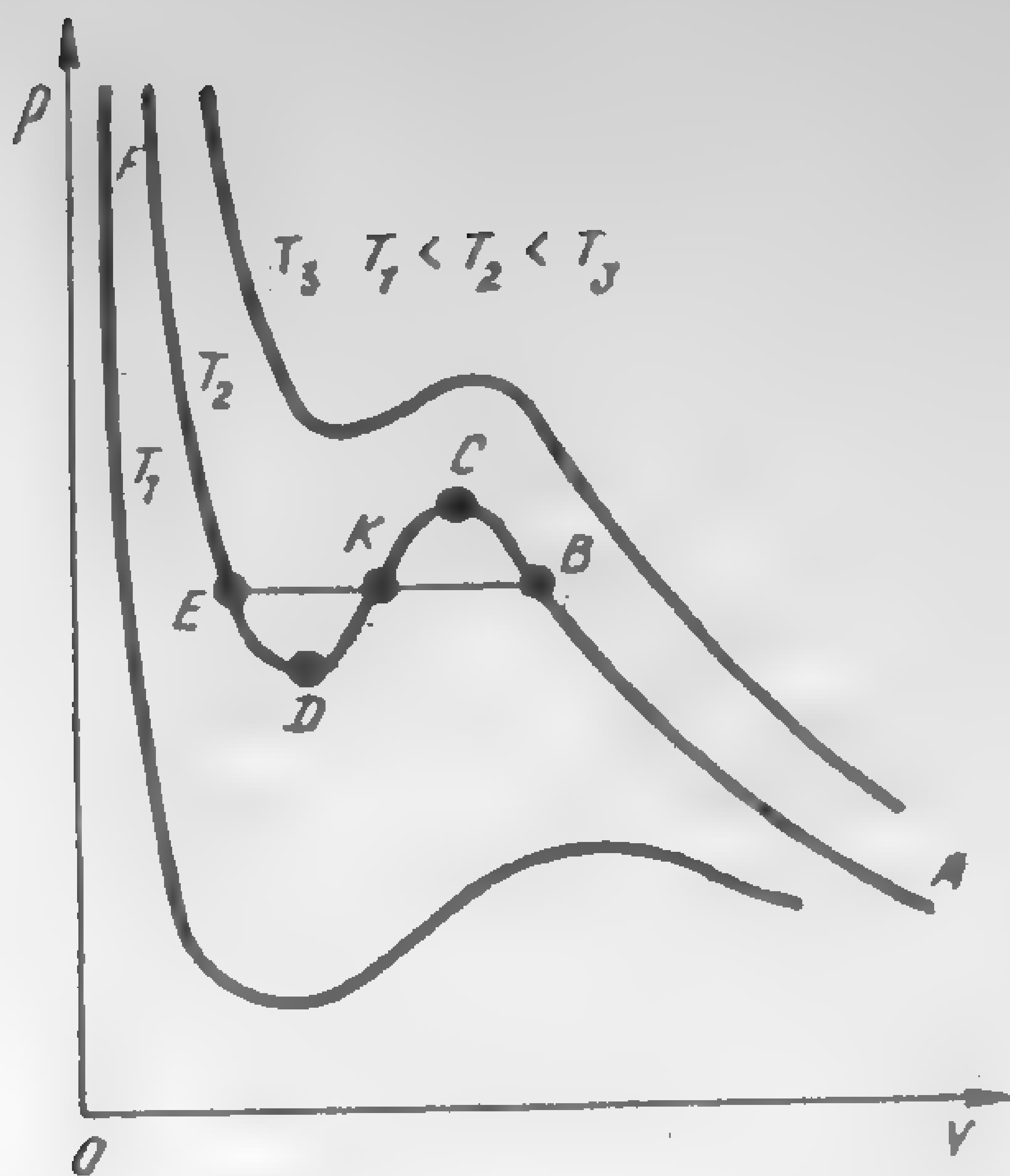
Параўнаем ізатэрму Ван-дэр-Ваальса з эксперыментальнай ізатэрмай. Спачатку ўсвядомім фізічны сэнс ізатэрмы Ван-дэр-Ваальса *ABCDE*. Адрэзак *AB* без пункта *B* адпавядае стану *ненасычанай пары*. *B* адпавядае стану *насычанай пары*. Адрэзак *CB* без пункта *B* характарызуе ціск пары звыш ціску насычанай пары пры дадзеных умовах. Гэты стан называецца *пераnасычанай парай*. Яе найбольш проста можна атрымаць у працэсе адыябатнага пашырэння насычанай пары. Адыябата (гл. рыс. 3.11) заўсёды размешчана найбольш крута, чым ізатэрма. Таму адыябатнае пашырэнне пераводзіць сухую насычаную пару з раўнаважнага стану ў метастабільны. Пара робіцца перанасычанай. Вобласць метастабільных станаў, якія адпавядаюць перанасычанай пары, знаходзіцца паміж крывой *KCB* і адрэзкам прамой *KB*. Пры кандэнсацыі перанасычанай пары адбываецца пераход ад крывой *KCB* да прамой *KB*. Гэты працэс можа здарацца пры наяўнасці цэнтраў кандэнсацыі. У практыцы выкарыстоўваюць перанасычаную пару. Так, напрыклад, у камеры Вільсана атрымліваюць перанасычаную пару для даследавання характару руху элементарных часцінак. У верхніх пластах атмасферы часта ўтвараюцца вялікія масы перанасычанай пары. З'яўленне пры такіх умовах асобных пылінак, электрычна зараджаных часцінак выклікае кандэнсацыю пары, што вядзе да з'яўлення туману.

Крывая *ED* без пункта *E* адпавядае стану вадкасці, якая знаходзіцца пад ціскам, які большы, чым ціск насычанай пары (стан *перагрэтай вадкасці*). Кіпенне перагрэтай вадкасці апісваецца пераходам ад крывой *EDK* да прамой *EK*. Пункт *E* адпавядае стану вадкасці пры ціску, роўным ціску насычанай пары. Іншымі словамі, у стане *B* знаходзіцца 100 % насычанай пары і 0 % вадкасці, а ў стане *E* — 0 % насычанай пары і 100 % вадкасці. Станы, якія адпавядаюць адрэзкам *BC* і *ED*, называюць метастабільнымі. Частка ізатэрм Ван-дэр-Ваальса можа размяшчацца ніжэй восі абсцыс, г. зн. у вобласці адмоўных ціскаў (*расцягнутая вадкасць*, $p < 0$).

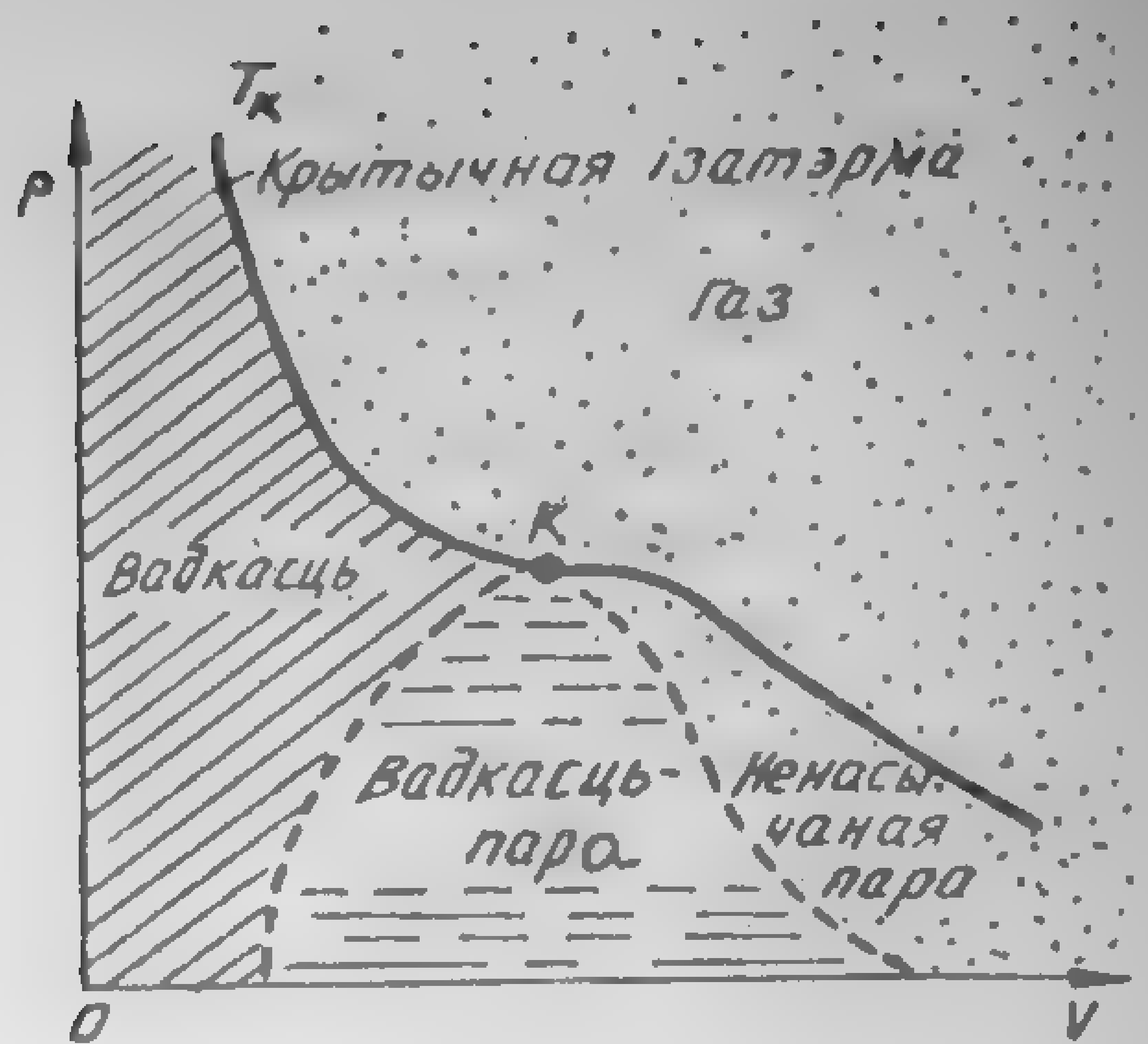
Стан, які адпавядае адрэзку *CKD*, не назіраецца, паколькі ён з'яўляецца няўстойлівым. Пры гэтым стане рэчыва павінна было б валодаць супрацьнатуральнымі ўласцівасцямі: пры памяншэнні яго аб'ёму ціск павінен быў бы паніжацца, а пры павелічэнні ўзрастаць. Але гэта немагчыма, супярэчыць умове стабільнасці тэрмадынамічнай сістэмы.

Эксперыментальная ізатэрма *ABKE* паказана на рыс. 6.7. Прамая *BKE* адпавядае двухфазаваму стану вадкасць — насычаная пара. З другога боку, гэта ж прамая адпавядае фазаваму пераходу пары ў вадкасць і наадварот. Стан адрэзка *BKE* вызначаецца ўмовай роўнасці плошчаў *BCK* і *KDE*.

Калі крайнія пункты гарызантальных адрэзкаў злучыць паміж сабой і з пунктам *K*, то атрымаюцца штрыхавыя крывыя. Яны называюцца крывымі параўтварэння (справа) і вадкасці (злева). Гэтыя крывыя абмяжоўваюць вобласць двухфазнага стану рэчыва. Яны сумесна з



Рыс. 6.7.

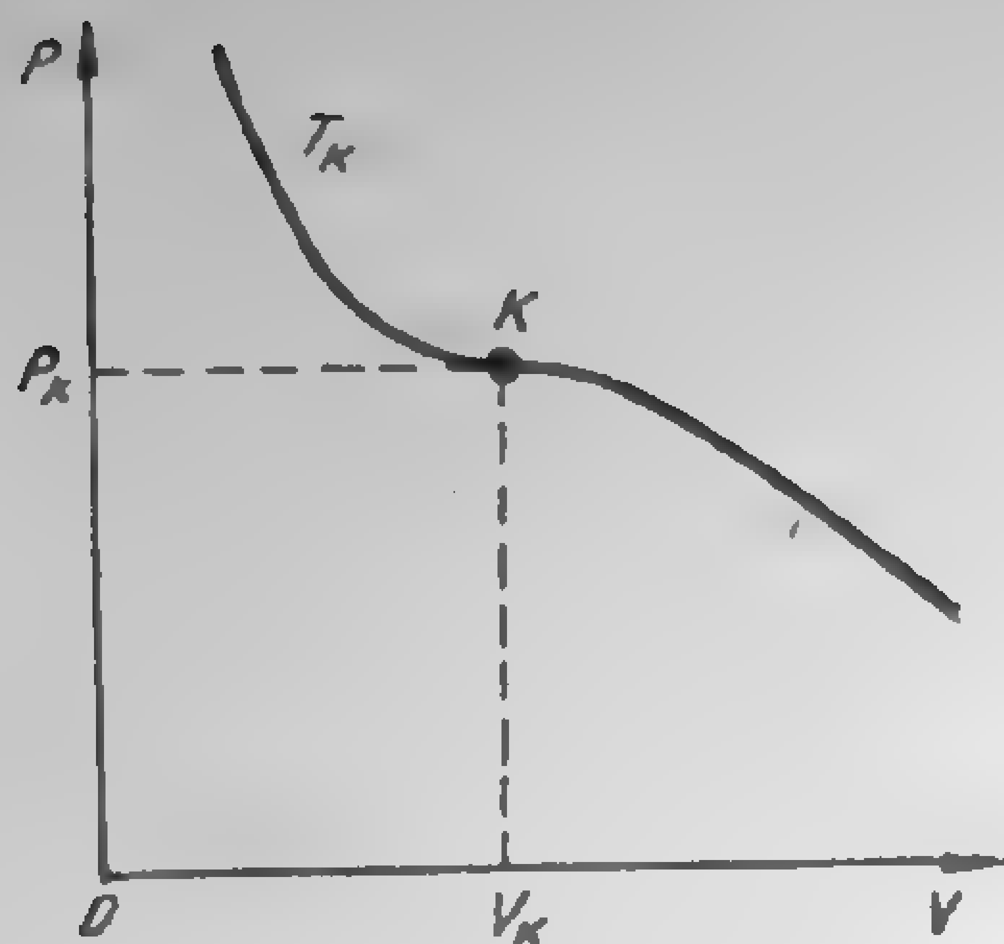


Рыс. 6.8.

крытычнай ізатэрмай дзеляць усю плошчу дыяграмы на тры вобласці, якія адпавядаюць розным станам рэчыва (рыс. 6.8). Пры тэмпературы $T > T_к$ рэчыва будзе ў газападобным стане. Рэчыва, якое знаходзіцца справа ад лініі пры $T < T_к$ — ненасычаная пара, а рэчыва злева ад гэтай лініі — вадкасць. Ізатэрмы пры тэмпературах вышэй за крытычную маюць некаторыя скрыўленні (гл. рыс. 6.5), яны паступова сціраюцца і нарэшце пры вельмі вялікіх тэмпературах T сувязь паміж ціскам p і аб'ёмам V вызначаецца амаль такой жа сіметрычнай крывой, як і для ідэальнага газу. Вышэй крытычнай тэмпературы $T_к$ ні пры якіх цісках немагчыма існаванне вадкасці ў раўнавазе з парай. Сістэма пры тэмпературах вышэй за крытычную можа мяняць свой удзельны аб'ём ад вельмі малога да вельмі вялікага.

6.5. Вызначэнне крытычных параметраў Ван-дэр-Ваальса

Стан рэчыва, які адпавядае пункту K, называецца *крытычным*. Ізатэрма, якая праходзіць праз пункт K, называецца крытычнай, а тэмпература $T_к$ — крытычнай (рыс. 6.9). Датычная да ізатэрмы ў пункце K паралельная восі V. Пункту K адпавядае крытычны ціск $p_к$ і малярны крытычны аб'ём $V_{mк}$.



Рыс. 6.9.

Табліца 6.1

Рэчыва	$p_к$, МПа	$V_{mк}$, см^3/моль	T, К
Азот	33,54	90,1	126,3
Кісларод	49,7	78	154,8
Двухвокіс вугляроду	72,9	94	304,2
Вада	218,5	56	647,4
Этылен	50,8	124	282,9
Бензол	48,6	260	561,7
Талуол	41,6	320	594,0
Чатырохлорысты вуглярод	45,0	276	556,4

У табл. 6.1 прыведзены крытычныя параметры некаторых рэчываў. Для вызначэння крытычных параметраў неабходна карыстацца раўнаннем Ван-дэр-Ваальса (6.5), якое мае тры карані: V_{m1}, V_{m2}, V_{m3}. Гэту формулу можна прывесці да выгляду

$$(V_m - V_{m1})(V_m - V_{m2})(V_m - V_{m3}) = 0. \qquad (6.9)$$

Такім чынам, для адных і тых жа ціску p і тэмпературы T раўнанне (6.9) выконваецца пры трох розных малярных аб'ёмах V_m. У адносінах да раўнання Мендзялеева—Клапейрона (2.13) пры зададзеных ціску p і тэмпературы T можа існаваць толькі адно значэнне V_m. Карані раўнання 3-й ступені не заўсёды бываюць сапраўднымі. Аднак лёгка

можна паказаць, што калі існуе адзін уяўны корань $V_{m1} = a + ib$, то павінен існаваць і другі, звязаны з ім уяўны корань $V_{m2} = a - ib$, паколькі раўнанне (6.9) пры раскрыцці дужак пераходзіць у (6.8), якое не змяшчае ўяўных велічынь. У залежнасці ад значэнняў, што прымаюць велічыні p і T, магчымы два выпадкі: 1) усе тры карані сапраўдныя; 2) адзін корань сапраўдны і два ўяўныя.

Розніца паміж гэтымі трыма значэннямі V_m памяншаецца пры больш высокіх тэмпературах. Пры крытычнай тэмпературы $T_к$ усе тры карані становяцца роўнымі, г. зн. $V_{m1} = V_{m2} = V_{m3} = V_{mк}$. Раўнанне (6.9) пераходзіць у больш простае:

$$(V_m - V_{mк})^3 = 0$$

або

$$V_m^3 - 3V_{mк}V_m^2 + 3V_{mк}^2 V_m - V_{mк}^3 = 0. \qquad (6.10)$$

Запішам раўнанне (6.8) для крытычнага пункта K:

$$V_m^3 - (b + \frac{RT_к}{p_к})V_m^2 + \frac{a}{p_к} V_m - \frac{ab}{p_к} = 0. \qquad (6.11)$$

Выпадак, калі $V_{m1} = V_{m2} = V_{m3} = V_{mк}$, можа быць толькі пры досыць пэўных значэннях $p_к$, $V_{mк}$ і $T_к$, якія адпавядаюць наступнай умове: каэфіцыенты ў раўнаннях (6.10) і (6.11) пры аднолькавых ступенях V_m і свабодныя члены павінны быць роўныя адзін аднаму:

$$b + \frac{RT_к}{p_к} = 3V_{mк}; \qquad (6.12)$$

$$\frac{a}{p_к} = 3V_{mк}^2; \qquad (6.13)$$

$$\frac{ab}{p_к} = V_{mк}^3. \qquad (6.14)$$

Выкарыстоўваючы (6.12)—(6.14), знойдзем сувязь крытычных параметраў рэчыва з пастаяннымі Ван-дэр-Ваальса і малярнай газавай пастаяннай:

$$V_{mк} = 3b\,; \qquad (6.15)$$

$$p_к = \frac{a}{27b^2}\,; \qquad (6.16)$$

$$T_к = \frac{8a}{27Rb}\,. \qquad (6.17)$$

Такім чынам, калі вядомыя a, b і R, то можна знайсці, зыходзячы з формул (6.15) — (6.17), малярны крытычны аб'ём, крытычны ціск і крытычную тэмпературу (гл. табл. 6.1). Калі ж вядомыя крытычныя параметры $p_к$, $V_{mк}$ і $T_к$, то раўнанні (6.15) — (6.17) можна выкарыстаць для вызначэння пастаянных a, b і R.

Крытычныя параметры (6.15) — (6.17) можна вызначыць і іншым метадам. Для гэтага раўнанне (6.5) запішам у выглядзе

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\,. \qquad (6.18)$$

У крытычным пункце K ізатэрма мае пункт перагібу. Прадыферэнцуем роўнасць (6.18) і прыраўняем першую вытворную ад ціску па аб'ёму ў пункце K да нуля:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0\,,$$

г. зн.

$$-\frac{RT_к}{(V_{mк} - b)^2} + \frac{2a}{V_{mк}^3} = 0. \qquad (6.19)$$

Другая вытворная $(\partial^2 p/\partial V_m^2)_T$ у пункце K

$$\frac{2RT_{\text{к}}}{(V_{m\text{к}} - b)^3} - \frac{6a}{4_{m\text{к}}^4} = 0. \tag{6.20}$$

Выключым з (6.19) і (6.20) тэмпературу $T_{\text{к}}$ і атрымаем формулу (6.15). Калі ў выраз (6.19) замест $V_{m\text{к}}$ падставім яго значэнне згодна з формулай (6.15), будзем мець крытычную тэмпературу (6.17).

Крытычны ціск $p_{\text{к}}$ можна знайсці з раўнання (6.18). Пасля падстаноўкі ў яго значэнняў $V_{m\text{к}}$ і $p_{\text{к}}$ атрымаем формулу крытычнага ціску (6.16).

З формул (6.15) — (6.17) лёгка атрымаць

$$\frac{RT_{\text{к}}}{p_{\text{к}}V_{m\text{к}}} = 2{,}67. \tag{6.21}$$

Безразмерны стасунак (6.21) называецца крытычным каэфіцыентам. Згодна з раўнаннем Ван-дэр-Ваальса, гэты каэфіцыент для ўсіх рэальных газаў павінен быць у пункце K аднолькавым і роўным 2,67. Аднак у сапраўднасці крытычныя каэфіцыенты для рэальных газаў маюць розныя значэнні. Напрыклад, для вады ён роўны 4,35, а для гелію — 3,26.

6.6. Прыведзенае раўнанне Ван-дэр-Ваальса

Раўнанне Ван-дэр-Ваальса можна атрымаць у безразмернай форме з дапамогай крытычных параметраў рэчыва $p_{\text{к}}$, $V_{m\text{к}}$ і $T_{\text{к}}$. Абазначым π — прыведзены ціск, ω — прыведзены аб'ём і τ — прыведзеную тэмпературу. Тады

$$\pi = \frac{p}{p_{\text{к}}}; \ \omega = \frac{V_m}{V_{m\text{к}}}; \ \tau = \frac{T}{T_{\text{к}}}. \tag{6.22}$$

Велічыні π, ω і τ з'яўляюцца безразмернымі. З формулы (6.22) з улікам раўнанняў (6.15) — (6.17) маем:

$$p = p_{\text{к}}\pi = \frac{a}{27b^2}\pi; \tag{6.23}$$

$$V_m = V_{m\text{к}}\omega = 3b\omega; \tag{6.24}$$

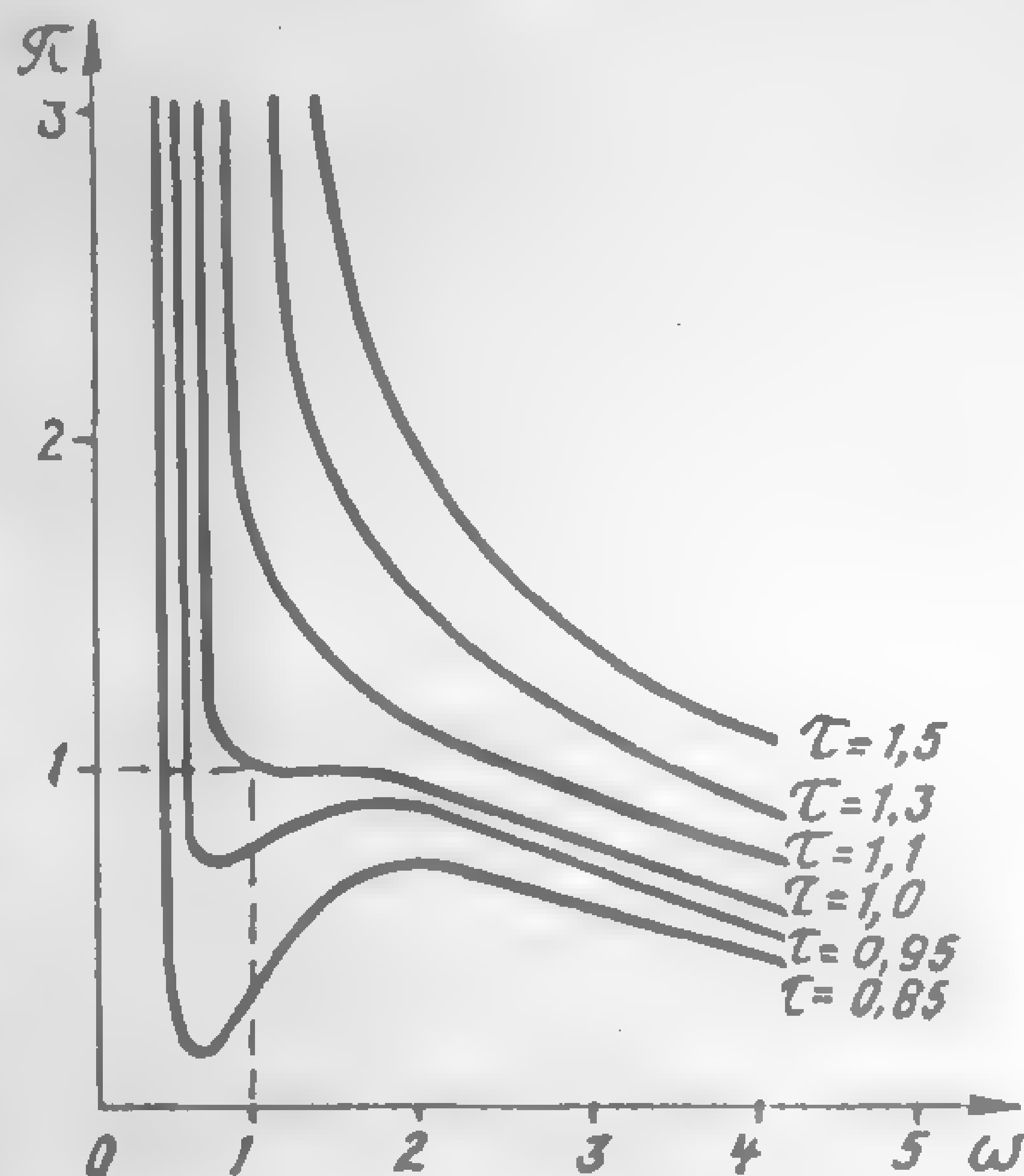
$$T = T_{\text{к}}\tau = \frac{8a}{27Rb}\tau . \qquad (6.25)$$

Падставім у (6.5) замест p, V_m і T іх значэнні з формул (6.23)—(6.25) і атрымаем прыведзенае раўнанне Ван-дэр-Ваальса

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau . \qquad (6.26)$$

На рыс. 6.10 паказана залежнасць параметра π ад параметра ω для шасці значэнняў адноснай тэмпературы τ .

Аналіз раўнання (6.26) дае магчымасць прадказаць паводзіны любога рэальнага газу. Сцвярджэнне аб аднолькавасці паводзін усіх сістэм вадкасць — пара называецца законам адпаведных станаў: калі два прыведзеныя параметры рэчыва аднолькавыя, то і трэці параметр аднолькавы. Напрыклад, калі адна вадкасць кіпіць пры пэўных умовах, то і ўсякая іншая кіпіць пры тых жа ўмовах.



Рыс. 6.10.

6.7. Раўнавага вадкасці і пары. Вільготнасць

У § 6.4 мы разглядалі выпадак, калі рэчыва пры пастаянных ціску і тэмпературы можа адначасова знаходзіцца ў двух станах (фазах): вадкім і парападобным. Пад *фазай* будзем разумець сукупнасць частак тэрмадынамічнай сістэмы, якія маюць аднолькавыя фізічныя і хімічныя ўласцівасці. Яны не залежаць ад колькасці рэчыва. Напрыклад, сістэма вада — пара складаецца з дзвюх фаз, якія супадаюць у дадзеным выпадку з агрэгатнымі станамі. Фазы аддзяляюцца адна ад другой паверхнямі падзелу, якія ўяўляюць сабой пласт канечнай таўшчыні. Малекулы бесперапынна пераходзяць з вадкасці ў пару і наадварот (гл. рыс. 6.5). Вадкасць і пара знаходзяцца ў дынамічным стане пры наступнай умове: якая колькасць малекул пакіне паверхню вадкасці, такая ж іх колькасць павінна вярнуцца ў вадкасць. Як вядома, пара ў стане дынамічнай раўнавагі называецца насычанай. Адрэзак BE (гл. рыс. 6.5) эксперыментальных ізатэрм рэальнага газу

характарызуе ўмову раўнавагі вадкасці і насычанай пары. Ён з'яўляецца гарызантальным адрэзкам. Згодна з рыс. 6.5, ціск насычанай пары павялічваецца з ростам тэмпературы. Разгледжаны фазавы пераход вадкасці ў пару апісваецца першым пачаткам тэрмадынамікі

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A, \qquad (6.27)$$

дзе ΔQ — колькасць цеплыні, якая паглынаецца пры выпарэнні вадкасці; ΔA — работа сістэмы вадкасць — пара.

Калі ціск насычанай пары p, аб'ём вадкасці, якая ператварылася ў пару, $V_в$, аб'ём утворанай пары $V_п$, то $\Delta A = (V_п - V_в)$. Такім чынам, раўнанне (6.27) набудзе выгляд

$$\Delta Q = \Delta U + p(V_п - V_в).$$

Як вядома, у атмасферным паветры заўсёды прысутнічае некаторая колькасць вадзяной пары, якая называецца *вільготнасцю* паветра або проста вільготнасцю. Вільготнасць бывае абсалютнай і адноснай.

Максімальная колькасць вадзяной пары, якая можа знаходзіцца ў 1 м^3 паветра пры пэўнай тэмпературы, называецца максімальнай абсалютнай вільготнасцю: $D_{max} = m_{max} / V$, дзе m_{max} — максімальная колькасць вадзяной пары ў аб'ёме V. Абсалютная вільготнасць D — гэта колькасць вадзяной пары, якая змяшчаецца ў 1 м^3: $D = m/V$, дзе m — колькасць вадзяной пары ў аб'ёме V.

Адносная вільготнасць φ — гэта стасунак абсалютнай вільготнасці паветра да максімальна магчымай: $\varphi = D/D_{max}$ або $\varphi = p/p_н$, дзе p — ціск вадзяной пары (парцыйны ціск), $p_н$ — ціск вадзяной насычанай пары.

Абсалютная і адносная вільготнасць залежыць ад тэмпературы. Калі неабходна вымераць вільготнасць паветра, карыстаюцца паняццем пункта расы. *Пункт расы* — гэта тэмпература, да якой трэба ахаладзіць пэўны аб'ём паветра, каб вадзяная пара, якая ў ім знаходзіцца, вылучылася ў выглядзе вадкай фазы. Пры паніжэнні тэмпературы да пункта расы адносная вільготнасць паветра дасягае 100 % і пачынаецца кандэнсацыя вадзяной пары.

Вадзяная пара паступае ў атмасферу галоўным чынам у выніку выпарэння вады з паверхні вадаёмаў, глебы і г. д. Колькасць вадзяной пары ў атмасферы непастаянная. У ніжніх пластах над акіянам ля экватара адносная вільготнасць дасягае 4 % і моцна памяншаецца пры паніжэнні тэмпературы. Гарызантальнае размеркаванне абсалютнай вільготнасці блізкае да размеркавання тэмпературы. Яна

раўнамерна памяншасцца ў напрамку да полюсаў. Адносная вільготнасць найменшая ў субтропіках і найбольшая ў экватарыяльных і каляпалярных абласцях. Колькасць вадзяной пары памяншаецца з вышынёй.

6.8. Унутраная энергія рэальнага газу

У § 3.4 разглядалася ўнутраная энергія ідэальнага газу. Яна залежыць толькі ад кінетычнай энергіі цеплавога руху малекул. З улікам формул (3.6) і (3.15) унутраная энергія 1 моль ідэальнага газу

$$U_m = E_k = \frac{i}{2} RT = C_V T , \qquad (6.28)$$

дзе C_V — малярная цеплаёмістасць пры пастаянным аб'ёме, якая не залежыць ад тэмпературы.

Унутраная энергія рэальнага газу складаецца з кінетычнай энергіі руху малекул (гл. формулу (6.28)) і патэнцыяльнай энергіі ўзаемадзейных малекул. Патэнцыяльная энергія залежыць ад узаемадзейных сіл Ван-дэр-Ваальса. Такім чынам, унутраная энергія рэальнага газу

$$U = E_k + E_p . \qquad (6.29)$$

Патэнцыяльная энергія прыцягнення малекул роўная рабоце, якую патрэбна затраціць, каб развесці іх на бясконца вялікія адлегласці. Тады

$$E_p = \int_{\infty}^{V} p_i dV = \int_{\infty}^{V} \frac{a dV_m}{V_m^2} = -\frac{a}{V_m} , \qquad (6.30)$$

дзе ніжні ліміт інтэгравання выбраны так, каб патэнцыяльная энергія была роўная нулю. Тады паводле формул (6.28) і (6.30) раўнанне (6.29) набудзе выгляд

$$U_m = C_V T - \frac{a}{V_m} . \qquad (6.31)$$

Патэнцыяльная энергія E_p залежыць ад аб'ёму газу, таму што са змяненнем аб'ёму змяняецца адлегласць паміж малекуламі, а значыць,

і энергія іх узаемадзеяння. Са змяненнем патэнцыяльнай энергіі будзе мяняцца і кінетычная энергія:

$$\Delta E_p = -\Delta E_k$$

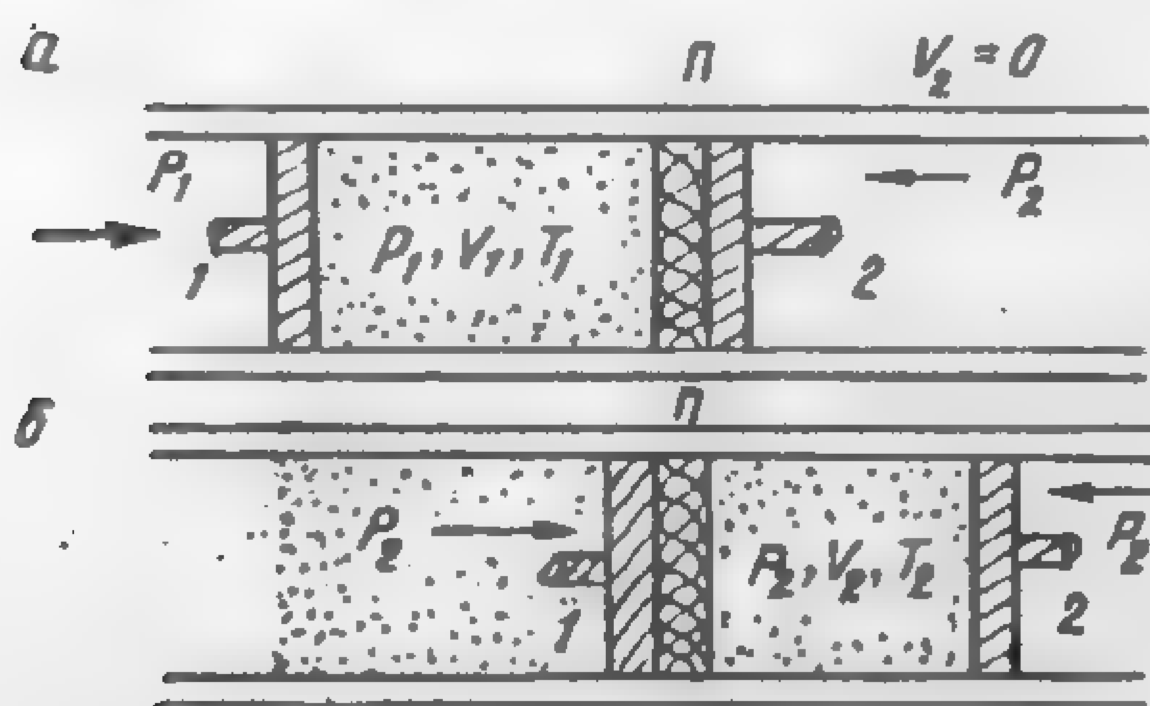
або

$$\Delta E_p = -C_V \Delta T .$$

Пры адыябатным пашырэнні рэальнага газу ў пусціню ён ахаладжваецца, паколькі кінетычная энергія малекул пераходзіць у патэнцыяльную. Пры ізатэрмічным працэсе (T = const) $\Delta E_p = 0$.

6.9. Эфект Джоўля—Томсана

Пры павольным стацыянарным адыябатным праходжанні газу праз порыстую перагародку $П$ у напрамку ад большага ціску да меншага адбываецца змяненне яго тэмпературы (рыс. 6.11), якое называецца эфектам Джоўля—Томсана.



Рыс. 6.11.

Разглядзім дослед Джоўля—Томсана. Ён заключаецца ў тым, што ціск p_1 у левай частцы трубы і ціск p_2 у правай яе частцы падтрымліваліся пастаяннымі, прычым $p_1 > p_2$. Дапусцім, што ў трубу ўведзены два поршні *1* і *2*. У пачатковы момант правы поршань *2* цесна прылягае да перагародкі $П$, а паміж левым поршнем *1* і перагародкай $П$ знаходзіцца газ пад ціскам p_1, які займае аб'ём V_1 (рыс. 6.11, *а*). Левы поршань *1* павольна рухаецца направа, прымушаючы газ прасочвацца праз перагародку $П$ і перамяшчаць управа поршань *2*. У канцы працэсу поршні зоймуць становішча, якое паказана на рыс. 6.11, *б*.

Вызначым работу, што выконваецца над газам. Яна складаецца з дадатнай работы сілы F_1 і адмоўнай работы сілы F_2:

$$A = F_1 x_1 - F_2 x_2 . \qquad (6.32)$$

У гэтай роўнасці $F_1 = p_1 S$ і $F_2 = p_2 S$, дзе S — плошча сячэння поршня. Падставім гэтыя значэнні ў роўнасць (6.32) і прымём пад увагу, што $x_1 S = V_1$ і $x_2 S = V_2$:

$$A = p_1 S x_1 - p_2 S x_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2 .$$

Такім чынам, павелічэнне ўнутранай энергіі для адыябатнага працэсу будзе роўным рабоце, што выконваецца над газам:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 . \quad (6.33)$$

Формулу (6.29) з улікам (6.28) і (6.33) перапішам у выглядзе

$$C_V dT + \Delta E_p = p_1 V_1 - p_2 V_2 . \quad (6.34)$$

Эфект Джоўля—Томсана з'яўляецца неабарачальным. Таму ён суправаджаецца павелічэннем энтрапіі.

Дослед Дж. Джоўля і У. Томсана з'яўляецца эксперыментальным доказам наяўнасці ў газе сіл узаемадзеяння паміж малекуламі. Пры адыябатным пашырэнні большасці газаў тэмпература іх паніжалася. Гэтая з'ява атрымала назву дадатнага эфекту Джоўля—Томсана. Для некаторых газаў назіралася павышэнне тэмпературы (адмоўны эфект Джоўля—Томсана). Пры больш дэталёвым аналізе эфекту Джоўля—Томсана звяжам раўнанне (6.34) з раўнаннем Ван-дэр-Ваальса (6.5). Разгледзім два гранічныя выпадкі.

1. Дапусцім, што малекулы газу не ўзаемадзейнічаюць паміж сабой ($p_i = a/V_m^2 = 0$). Тады формула (6.5) будзе мець выгляд

$$p(V_m - b) = RT$$

або

$$pV_m = RT + pb . \quad (6.35)$$

Падставім значэнне pV_m з роўнасцяў (6.35) у (6.34) і прымем пад увагу, што патэнцыяльная энергія роўная нулю. Тады формулу (6.34) можна запісаць

$$C_V(T_2 - T_1) = R(T_1 - T_2) + b(p_1 - p_2),$$

адкуль

$$C_p(T_2 - T_1) = b(p_1 - p_2) . \qquad (6.36)$$

Велічыня $p_1 > p_2$. Гэта значыць, што левая частка роўнасці (6.36) дадатная. Адсюль вынікае, што $T_2 > T_1$.

Такім чынам, газ, які праходзіць праз порыстую перагародку *П*, награецца.

2. Дапусцім, што аб'ём малекул можна не браць пад увагу ($b = 0$). Аднак сілы іх узаемадзеяння дастаткова вялікія. Раўнанне (6.5) у гэтым выпадку прыме выгляд

$$(p + \frac{a}{V_m^2}) V_m = RT$$

або

$$pV_m = RT - \frac{a}{V_m} . \qquad (6.37)$$

Падставім у роўнасць (6.34) замест pV_m яго значэнне з (6.37):

$$C_V(T_2 - T_1) + E_{p_2} - E_{p_1} = R(T_1 - T_2) - a (\frac{1}{V_{m1}} - \frac{1}{V_{m2}})$$

або

$$C_p(T_2 - T_1) = E_{p_1} - E_{p_2} - a (\frac{1}{V_{m1}} - \frac{1}{V_{m2}}) . \qquad (6.38)$$

З ростам аб'ёму $V_{m2} > V_{m1}$ велічыня $(E_{p_1} - E_{p_2}) < 0$ і — $(1/V_{m1} - 1/V_{m2}) < 0$. Тады і левая частка раўнання (6.38) будзе адмоўная. Адсюль вынікае, што $T_2 < T_1$.

Такім чынам, газ пры праходжанні праз порыстую перагародку *П* ахалоджваецца.

Разгледзім агульны выпадак, калі нельга не ўлічваць папраўку на аб'ём малекул і папраўку на ўзаемадзеянне паміж малекуламі. Для гэтага выкарыстаем раўнанне Ван-дэр-Ваальса (6.5) і знойдзем p_1:

$$p_1 = RT_1 \frac{1}{V_{m1} - b} - \frac{a}{V_{m1}^2} \,. \qquad (6.39)$$

Памножым правую і левую часткі раўнання (6.39) на V_m і адымсм велічыню b — b у лічніку першага члена правай часткі (6.39):

$$p_1 V_{m1} = RT_1(1 + \frac{b}{V_{m1} - b}) - \frac{a}{V_{m1}} =$$

$$= RT_1 + \frac{b}{V_{m1} - b} RT_1 - \frac{a}{V_{m1}} \,. \qquad (6.40)$$

Зыходзячы з формулы (6.31), запішам формулу для ўнутранай энергіі рэальнага газу да пашырэння:

$$U_{m1} = C_V T_1 - \frac{a}{V_{m1}} \,. \qquad (6.41)$$

Пасля пашырэння рэальнага газу будзем лічыць, што яго малярны аб'ём V_{m2} вельмі вялікі. Член a/V_{m2}^2 можна не браць пад увагу. Тады раўнанне (6.31) прыме выгляд

$$U_{m2} = C_V T_2 \,. \qquad (6.42)$$

Падставім у (6.33) значэнні U_{m1}, U_{m2} і $p_1 V_{m1}$ з формул (6.41), (6.42) і (6.40) і замест $p_2 V_{m2}$ значэнне RT_2. Атрымаем

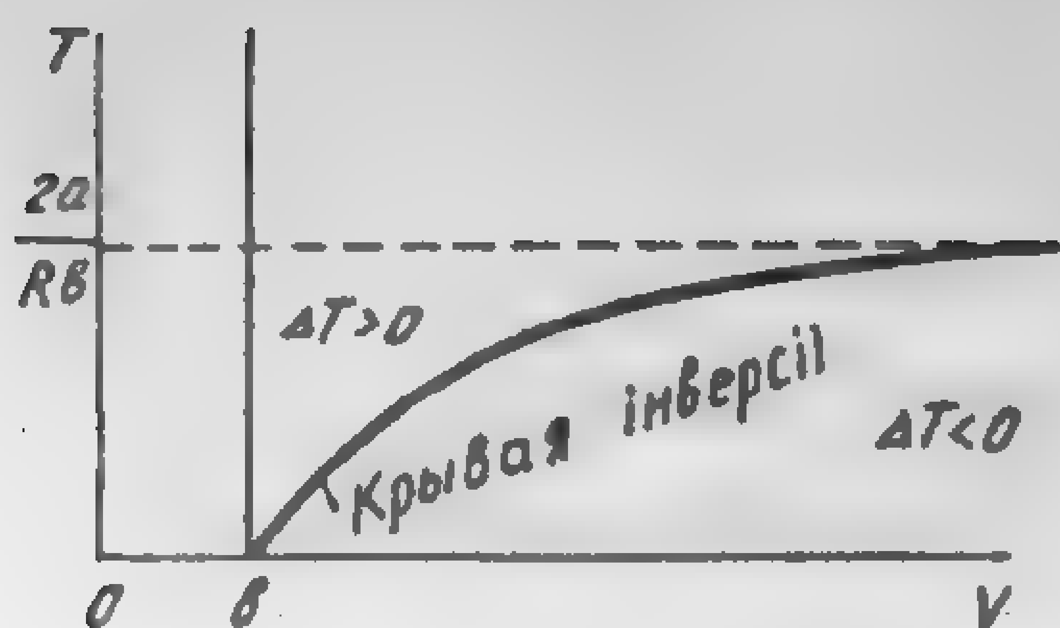
$$C_V T_1 + RT_1 + RT_1 \frac{b}{V_{m1} - b} - \frac{2a}{V_{m1}} = C_V T_2 + RT_2$$

або

$$C_p T_1 + RT_1 \frac{b}{V_{m1} - b} - \frac{2a}{V_{m1}} = C_p T_2 \,. \qquad (6.43)$$

З раўнання (6.43)

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_p} (RT_1 \frac{b}{V_{m1} - b} - \frac{2a}{V_{m1}}) \,. \qquad (6.44)$$



Рыс. 6.12.

Знак у формуле (6.44) вызначаецца знакам у дужках. Роўнасць (6.44) дае магчымасць пабудаваць некаторую крывую ў сістэме каардынат (T, V) (рыс. 6.12). Гэтая крывая падзяляе плошчу T, V на дзве вобласці. У адной вобласці назіраецца дадатны эфект Джоўля—Томсана ($\Delta T < 0$), а ў другой — адмоўны ($\Delta T > 0$).

Стан газу, пры якім эфект Джоўля—Томсана роўны нулю, называюць *пунктам інверсіі.* Сукупнасць пунктаў інверсіі на рыс. 6.12 утварае крывую інверсіі. Яна пры вялікіх V_{m1} асімптатычна імкнецца да значэння $2a/(Rb)$. Найбольшая тэмпература, пры якой магчыма змяненне знака эфекту, называецца тэмпературай інверсіі $T_{інв}$. Калі прыраўнаць да нуля роўнасць (6.44), то атрымаем

$$T_1 \cdot \frac{V_{m1}}{V_{m1} - b} = \frac{2a}{Rb} . \qquad (6.45)$$

Пры павелічэнні шчыльнасці газу тэмпература інверсіі паніжаецца. Пры высокіх цісках $T_{інв}$ залежыць ад V (або p).

Для большасці газаў тэмпература інверсіі $T_{інв}$ вышэй за пакаёвую, выключэнне складаюць вадарод і гелій. Так, $T_{інв}$ вадароду роўная 200 К. Таму ў выпадку пашырэння пры пакаёвай тэмпературы ён награецца. Паветра, азот і кіслард у звычайных умовах знаходзяцца ніжэй тэмпературы інверсіі, таму яны ахалоджваюцца пры пашырэнні.

6.10. Звадкаванне газаў

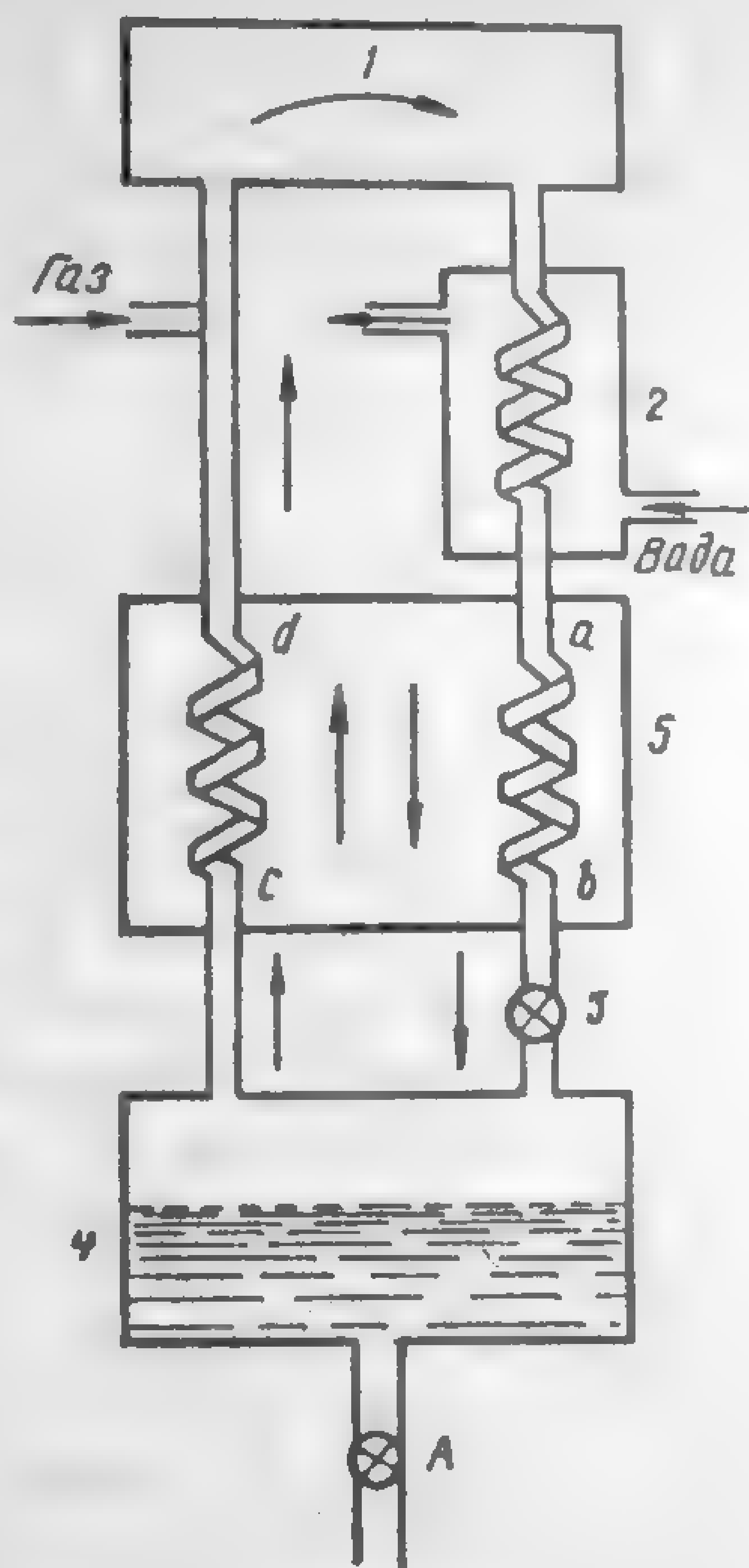
Пераўтварэнне газаў у вадкі стан (звадкаванне газаў) здзяйсняецца пры ахаладжэнні іх ніжэй крытычнай тэмпературы. Для гэтага прымяняюць адпаведныя халадзільныя цыклы. Сучасныя прамысловыя метады глыбокага ахаладжэння заснаваны на дадатным эфекце Джоўля—Томсана і на ізаэнтрапічным пашырэнні газу ў дэтандэры. Разгледзім больш падрабязна дадатны эфект Джоўля—Томсана. Для гэтага ўвядзём каэфіцыент Джоўля—Томсана:

$$j = \frac{\Delta T}{\Delta p} ,$$

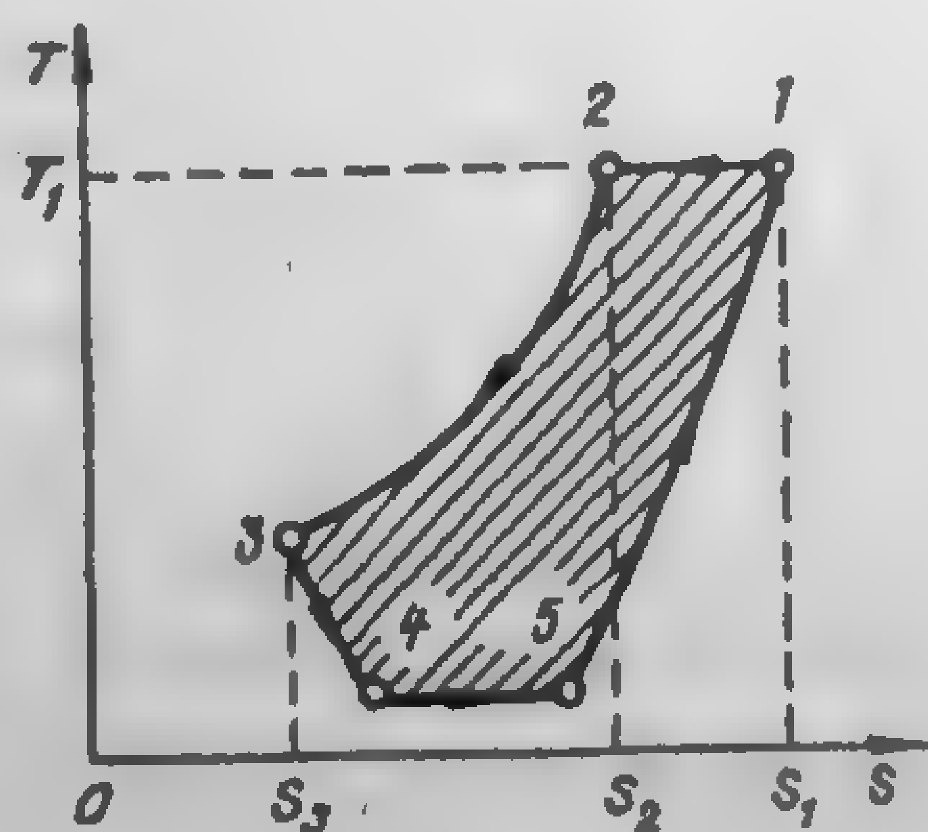
дзе $\Delta T = T_2 - T_1$ — рознасць тэмператур, якая дасягаецца за кошт пашырэння; $\Delta p = p_2 - p_1$ — змяненне ціску пры пашырэнні.

Каэфіцыент j залежыць ад віду газу і пачатковых значэнняў ціску і тэмпературы. Пры пакаёвай тэмпературы каэфіцыент Джоўля—Томсана для паветра, кіслароду, азоту прыкладна роўны 0,25 К/100 кПа, а для вуглякіслага газу — 0,75 К/кПа.

Ахаладжэнне ($j > 0$) можа адбыцца толькі ў тым выпадку, калі пачатковая тэмпература газу ніжэй за тэмпературу інверсіі. Пры тэмпературах, якія вышэй за $T_{інв}$ ($j < 0$), пашырэнне газу ($\Delta p < 0$) прыводзіць да павелічэння тэмпературы ($\Delta T > 0$). Дадатны эфект Джоўля—Томсана выкарыстоўваецца ў прамысловых устаноўках. На рыс. 6.13 паказана прынцыповая схема ўстаноўкі Ліндэ. У кампрэсары 1 газ сціскаецца і пры гэтым награецца. Ён праходзіць праз халадзільнік 2 і ахаладжаецца вадой. Далей газ паступае праз змеявік ab да драселяванага вентыля 3, дзе ажыццяўляецца яго адыябатнае пашырэнне ў зборнік 4. Ахалоджаны газ зноў накіроўваецца ў кампрэсар 1 праз змеявік cd. Абодва змеявікі знаходзяцца ў цеплавым кантакце (звычайна адзін змеявік размяшчаецца ў другім) у супрацьпаточным цеплаабменніку 5. У гэтым цеплаабменніку газ, які ідзе да кампрэсара 1 і мае больш нізкую тэмпературу, ахаладжае сустрэчны паток газу. У выніку работы кампрэсара газ да вентыля будзе паступаць усё больш халодны. Настане такі момант, калі газ пасля чарговага адыябатнага пашырэння (драселявання) пачне сціскацца. Ідэальная дыяграма TS цыкла звадкавання газаў на падставе дадатнага эфекту Джоўля—Томсана з папярэднім ахаладжэннем чужымі халадаагентамі прыведзена на рыс. 6.14. Пачатковы стан газу паказаны пунктам 1. Гэты пункт характарызуецца тэмпературай T_1 і энтрапіяй S_1. Пасля сціскання ў кампрэсары (лінія 1—2) газ ахалоджваецца ў



Рыс. 6.13.



Рыс. 6.14.

папярэднім цеплаабменніку (лінія *2—3*). Энтрапія газу панізіцца ад S_2 да S_3. Пасля драселявання (лінія *3—4*) вадкасць збіраецца ў зборніку *4*. Незвадкаваны газ паступае ў кампрэсар *1*. Працэс ідзе ў напрамку *4—5—1*. Заштрыхаваная плошча *1—2—3—4—5—1* адпавядае максімальнай рабоце, якая неабходна для звадкавання газаў. Плошча *1—2—3—*S_3*—*S_1*—1*, роўная $\int_{S_3}^{S_1} TdS$, лікава выражае колькасць цеплыні, якую неабходна адвесці ад газу пры яго звадкаванні. Практычна ідэальны цыкл звадкавання газаў цяжка ажыццявіць з-за патрабавання абарачальнасці ўсіх працэсаў і неабходнасці сціскання да вельмі высокіх ціскаў (для паветра каля 10 ГПа).

6.11. Атрыманне нізкіх тэмператур

Нізкімі называюць тэмпературы, якія ляжаць ніжэй тэмпературы кіпення вадкага паветра (каля 73 К).

Для атрымання і падтрымання нізкіх тэмператур звычайна прымяняюць звадкаваныя газы. У ванне са звадкаваным газам, які выпараецца пад атмасферным ціскам, захоўваецца пастаянная тэмпература. Яна вельмі блізкія да тэмпературы $T_{тр.п}$ нармальнага кіпення. Практычна выкарыстоўваюць наступныя газы: цвёрдую вуглекіслату ($T_{тр.п}$ = = 194,5 К), вадкі кісларод ($T_{тр.п}$ = 90,2 К), вадкае паветра ($T_{тр.п}$ = = 80 К), вадкі азот ($T_{тр.п}$ = 77,4 К), вадкі неон ($T_{тр.п}$ = 27 К), вадкі вадарод ($T_{тр.п}$ = 20,4 К), вадкі гелій ($T_{тр.п}$ = 4,2 К). Для звадкавання газаў служаць спецыяльныя ўстаноўкі, адна з якіх разглядалася ў § 6.10.

Выкарыстоўваючы адпаведную апаратуру, можна панізіць тэмпературу кіпення звадкаванага газу. Гэта дае магчымасць параўнальна проста перакрыць наступныя вобласці тэмператур: ад 90 да 45 К пры дапамозе вадкага і цвёрдага кіслароду; ад 20 да 10 К — з дапамогай вадкага і цвёрдага вадароду; ад 4,2 да 1 К — пры дапамозе вадкага гелію.

Для атрымання тэмператур ніжэй чым 1 К выкарыстоўваюць ванны з геліем ^3_2He, які ў параўнанні з ^4_2He мае больш нізкую тэмпературу кіпення (3,2 К). Вадкі ^3_2He не робіцца звышцякучым. Гэта дае магчымасць панізіць яго тэмпературу да 0,3 К. Тэмпературы, якія ляжаць паміж названымі вышэй інтэрваламі, дасягаюцца ў спецыяльных крыастатах.

Тэмпературы, ніжэй гранічных, якія дасягаюцца ў выніку адпампоўвання гелію, прынята называць *звышнізкімі*.

Для атрымання звышнізкіх тэмператур прымяняюць метад адыябатнага размагнічвання парамагнітных соляў. Ён заключаецца ў тым, што тэмпература парамагнітнай солі паніжаецца да ~ 1 К, а потым яе намагнічваюць у моцным магнітным полі (~ 80—160 А/м). Пры гэтым адбываецца амаль поўнае ўпарадкаванне магнітных момантаў. Як вядома, адыябатнае намагнічванне парамагнітных соляў прыводзіць да павышэння тэмпературы рэчыва, а адыябатнае размагнічванне — да паніжэння тэмпературы. Гэта тлумачыцца тым, што ў магнітным полі адбываецца змяненне толькі магнітнай часткі энтрапіі. Гэтая частка энтрапіі пры тэмпературах ~ 100 К малая ў параўнанні з энтрапіяй, звязанай з цеплавымі хістаннямі рашоткі. Аднак энтрапія рашоткі змяншаецца пры паніжэнні тэмпературы прыкладна прапарцыйна T^3 . Яна становіцца грунтоўнай пры тэмпературы 1 К у параўнанні з магнітнай часткай энтрапіі ў палях прыкладна 80—160 А/м. Усё гэта і дазваляе ажыццявіць эфектыўны цеплавы цыкл. Ён прыводзіць да паніжэння тэмпературы парамагнітнай солі ў некалькі дзесяткаў разоў. Для адыябатнага размагнічвання выкарыстоўваюць наступныя парамагнітныя солі: тутонаўскія $Mn(NH_4)_2\ SO_4 \cdot 6H_2O$; квасцы $Fe_2(NH_4)_2\ (SO_4)_4 \cdot 24H_2O$, моцна анізатропныя солі рэдкіх земляў $Ge_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$, некаторыя арганічныя злучэнні $(C_5H_7O_2)_7 Fe$ і да т. п., якія дазваляюць атрымаць тэмпературу да 10^{-1}— 10^{-3}K.

Далейшае паніжэнне тэмпературы можа быць дасягнута пры выкарыстанні для адыябатнага размагнічвання парамагнітнай солі ўжо не іонаў, а саміх ядраў. Мяжа паніжэння тэмпературы ў гэтым выпадку вызначаецца сіламі ўзаемадзеяння паміж момантамі ядраў, ■ таксама паміж момантамі ядраў і электронамі.

З дапамогай метада адыябатнага размагнічвання ядзерных магнітных момантаў можна атрымаць тэмпературы парадку мільённых доляў градуса. Цыкл намагнічвання неабходна праводзіць пры тэмпературах ~ 0,01 К у магнітных палях напружанасцю ў некалькі соцень кА/м. У гэтым напрамку можна дасягнуць тэмпературы, напрыклад карыстаючыся ядрамі медзі, ~ 10^{-6}K.

Метад адыябатнага размагнічвання шырока прымяняецца пры вывучэнні ўласцівасцей гелію, цвёрдага цела, ядзерных з'яў і да т. п.

7. ВАДКАСЦІ

Шчыльнасць вадкасці ў тысячы разоў большая за шчыльнасць яе пары. Таму малекулы вадкасці размешчаны значна бліжэй адна да адной, чым малекулы пары. Характар цеплавога руху малекул вадкасці адрозніваецца ад руху малекул пары. Вадкасці па сваіх фізічных уласцівасцях займаюць прамежкавае становішча паміж цвёрдым і газападобным станамі. Пры высокіх тэмпературах і вялікіх удзельных аб'ёмах уласцівасці вадкасцей набліжаюцца да ўласцівасцей газу. Многія ўласцівасці вадкасцей пры тэмпературах, блізкіх да тэмпературы крышталізацыі, і малых удзельных аб'ёмах падобныя да ўласцівасцей цвёрдага цела. У той жа час вадкасці, як і цвёрдыя целы, здольныя захоўваць свой аб'ём, але могуць і змяняць сваю форму ў выніку больш або менш свабоднага перамяшчэння малекул адна адносна адной.

7.1. Асноўныя ўласцівасці рэчываў

Раўнанне Ван-дэр-Ваальса ў першай набліжанасці можна выкарыстаць і для вадкасцей. Як вядома, у параўнальна малым свабодным аб'ёме малекулы вадкасці размешчаны на вельмі малой адлегласці адна ад адной. Іншымі словамі, сярэдняя адлегласць паміж малекуламі вадкасці таго ж парадку, што і іх памеры. Дэталёвы малюнак цеплавога руху малекул у вадкім асяроддзі быў дадзены савецкім акадэмікам Я. І. Фрэнкелем, які пабудаваў прыблізную тэорыю вадкасцей. Але строгай тэорыі вадкага стану да гэтага часу не створана. Згодна з Я. І. Фрэнкелем, малекулы вадкасці не звязаны з якімі-небудзь вузламі, як у крышталіках, але і не перамяшчаюцца так свабодна, як у газах. Кожная малекула вадкасці акружана шчыльным кальцом іншых малекул, якія знаходзяцца ад яе ў сярэднім на адлегласці эфектыўнага дыяметра малекул ($\sim 3 \cdot 10^{-10}$ м). У газах пры нармальных умовах адлегласць паміж малекуламі ў дзесяткі і нават сотні разоў большая за іх дыяметр. Рух малекулы ў вадкасці можна ўявіць сабе як шэраг спроб выйсці з асяроддзя, у якім яна знаходзіцца.

Малекула будзе хістацца да таго часу, пакуль не ўзнікнуць спрыяльныя ўмовы для перамяшчэння ў новае месца, потым у наступнае і г. д. Становішчы раўнавагі застаюцца нязменнымі толькі на працягу нязначнага прамежку часу. З павелічэннем тэмпературы сярэдні час «аседлага жыцця» малекул $<\tau>$ значна памяншаецца. Згодна з Я. І. Фрэнкелем,

$$< \tau > \; = \; < \tau_0 > \exp [U/(RT)] \, ,$$

дзе $<\tau_0>$ — сярэдні перыяд хістанняў малекулы каля часовага стану раўнавагі; U — энергія актывацыі (энергія, неабходная для таго, каб малекула магла пакінуць ранейшае месца і перайсці праз патэнцыяльны бар'ер на новае); R — малярная газавая пастаянная; T — абсалютная тэмпература.

Сярэдні перыяд хістанняў малекулы $< \tau_0 > \approx 10^{-12}$ с, а час рэлаксацыі для малавязкіх вадкасцей $< \tau > \approx 10^{-11}$ с. Для розных вадкасцей час рэлаксацыі мае розныя значэнні, але заўсёды $< \tau > \gg < \tau_0 >$.

Расплаўленае крышталічнае рэчыва пры тэмпературах, блізкіх да тэмпературы плаўлення, захоўвае падабенства з той будовай, якую яно мела ў цвёрдым крышталічным стане. З павышэннем тэмпературы размеркаванне малекул у вадкасці становіцца ўсё больш беспарадкавым. Бліжэйшыя «суседзі» кожнай малекулы размяшчаюцца ў пэўным парадку і ўтвараюць структуру, якая падобная на структуру цвёрдага цела. Але ўжо на адлегласцях каля трох-чатырох малекулярных дыяметраў падабенства страчваецца. Таму размеркаванне малекул у вадкасці мае *бліжні парадак.*

Сілы прыцягнення малекул вадкасці перашкаджаюць выхаду іх за межы аб'ёму. Пры пераходзе малекул вадкасці ў аб'ём, які заняты парай, павінна затрачвацца работа выхаду A_1 . Можна меркаваць, што малекулы вадкасці не разлятаюцца таму, што іх сярэдняя кінетычная энергія меншая за работу выхаду: $(3\,kT/2) < A_1$. Для 1моль $(3RT)/2 - N_A A_1 < 0$. Велічыня $-N_A A_1$ з'яўляецца патэнцыяльнай энергіяй малекул. З улікам сказанага можна запісаць

$$\frac{3}{2} RT + E_p < 0 \, .$$

Такім чынам, патэнцыяльная энергія ўзаемадзеяння малекул у вадкасці большая за іх энергію паступальнага руху.

Для вадкасцей у адрозненне ад газаў характэрна малая сціскальнасць. Гэта тлумачыцца тым, што памяншэнню адлегласці паміж малекуламі супрацьдзейнічаюць сілы ўнутранага ціску. Унут-

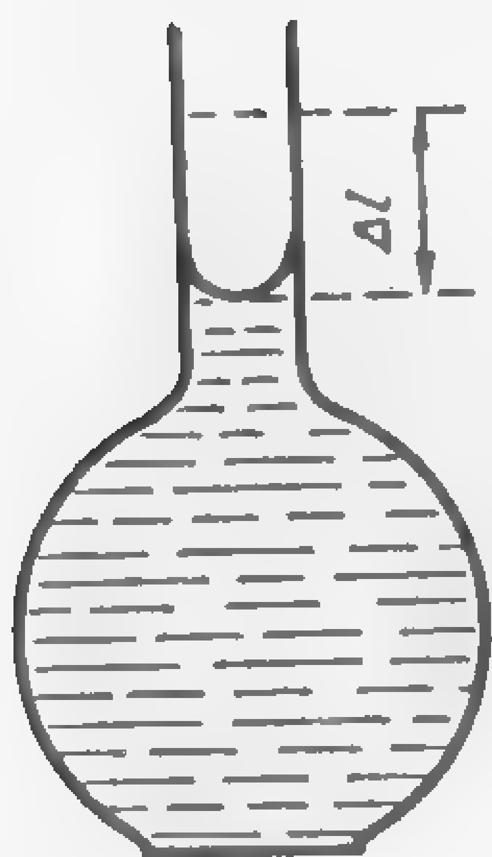
раны ціск p_i у вадкасцях тоесны па сваёй прыродзе ўнутрымалекулярнаму ціску ў газах. Таму яго можна вылічыць па формуле $p_i = a/V_m^2$. Такі велізарны ціск і з'яўляецца прычынай малой сціскальнасці вадкасцей.

Ізатэрмічны каэфіцыент аб'ёмнага сціскання

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta p}\right)_T ,$$

дзе Δp — павелічэнне ціску; ΔV — памяншэнне аб'ёму. У працэсе награвання аб'ём вадкасці за рэдкімі выключэннямі (вада ў інтэрвале тэмператур 0—4 °С і інш.) павялічваецца. Пры невялікіх змяненнях тэмпературы тэмпературны каэфіцыент аб'ёмнага пашырэння вадкасцей

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta p}\right)_p .$$



Рыс. 7.1.

Для вызначэння α_p выкарыстоўваюць дылатаметрычны метад. Вадкасць змяшчаецца ў рэзервуар з плаўленага кварцу або шкла, які мае каліброваны капіляр (рыс. 7.1). Па перамяшчэнні Δl узроўню вадкасці ў капіляры пры змяненні тэмпературы мяркуюць аб пашырэнні вадкасці ΔV. Пры гэтым неабходна ўлічваць пашырэнне самой пасудзіны.

У адпаведнасці з апісаным вышэй механізмам цеплавога руху малекул у вадкасці Я. І. Фрэнкель вывеў формулу, якая звязвае вязкасць вадкасці з тэмпературай:

$$\eta = \eta_0 \exp\,[U/(RT)]\,, \qquad (7.1)$$

дзе η_0 — канстанта.

Згодна з формулай (7.1), пры награванні вадкасці, напрыклад, на 10 °С вязкасць змяншаецца на 20—30 %. З ростам тэмпературы вязкасць вадкасці вельмі хутка памяншаецца, а вязкасць пары злёгку ўзрастае, і пры крытычнай тэмпературы яны зраўноўваюцца. Вязкасць вадкасцей залежыць таксама ад ціску і хутка павялічваецца з яго ростам. Гэта тлумачыцца тым, што пры павелічэнні ціску ўзрастаюць энергія актывацыі і час рэлаксацыі.

У 1913 г. прафесар А. І. Бачынскі вынайшаў, што вязкасць многіх вадкасцей залежыць толькі ад шчыльнасці ρ:

$$\eta = \frac{C}{1/\rho - b'} = \frac{C}{v - b}, \qquad (7.2)$$

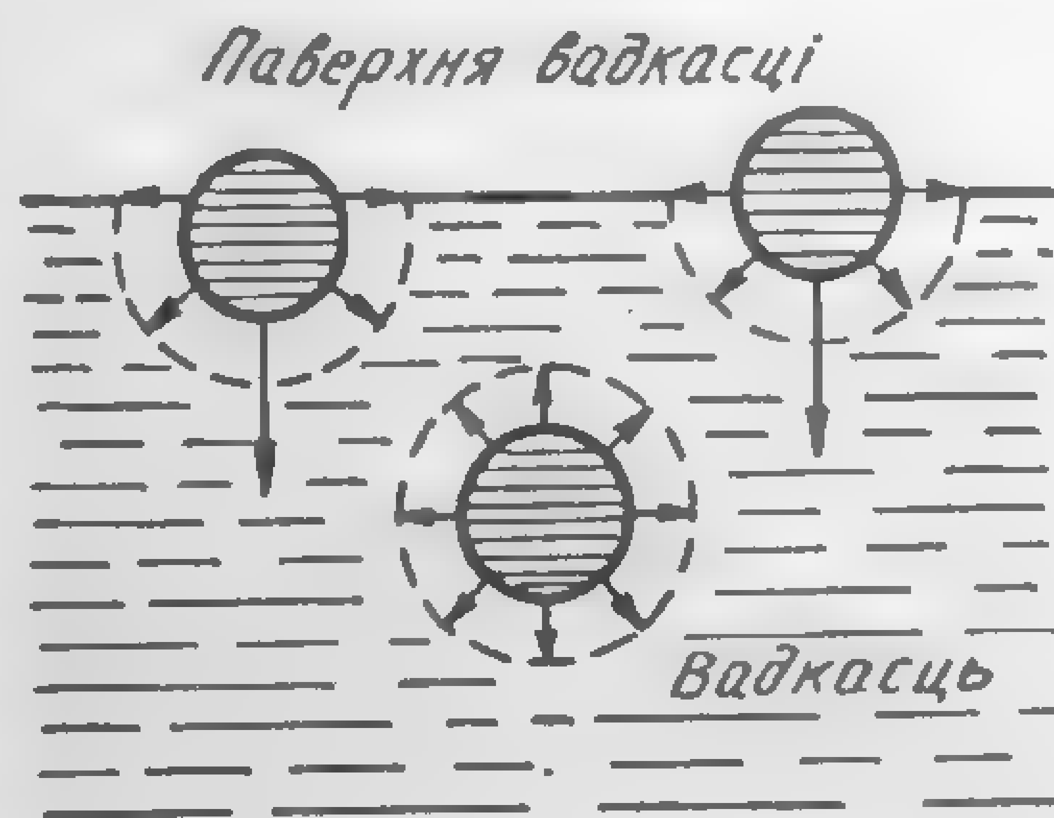
дзе v — удзельны аб'ём вадкасці; C — канстанта, ρ — шчыльнасць вадкасці, $v - b$ — свабодны аб'ём. Канстанта b' прыкладна роўная пастаяннай Ван-дэр-Ваальса b.

Вадкасцям уласціва большая вязкасць у параўнанні з газамі. Гэта тлумачыцца тым, што імпульс перадаецца ў асноўным малекуламі, якія здзяйсняюць «пераскок» з аднаго стану раўнавагі ў другі. Інтэнсіўнасць пераскокаў павялічваецца з ростам тэмпературы.

Цеплаправоднасць вадкасцей абумоўлена абменам кінетычнай энергіяй паміж малекуламі, якія хістаюцца каля сваіх станаў раўнавагі. Дыфузія ж у вадкасцях адбываецца за кошт пераскокаў малекул з аднаго стану раўнавагі ў другі.

7.2. Паверхневы пласт вадкасці

Паверхня вадкасці мае цікавыя ўласцівасці. Яна нагадвае нацягнутую эластычную плеўку. Лязо плавае на паверхні вады, хаця шчыльнасць сталі большая за шчыльнасць вады. Гэта тлумачыцца тым, што ў паверхневым пласце вады ўзнікае нацяжэнне, якое дзейнічае паралельна паверхні і абумоўлена сіламі прыцягнення, якія існуюць паміж малекуламі вадкасці. Гэты эфект называецца *паверхневым нацяжэннем*.



Рыс. 7.2.

Разгледзім рыс. 7.2. Сілы, з якімі навакольныя малекулы дзейнічаюць на пэўную малекулу, будуць у сярэднім узаемна кампенсавацца. Такім чынам, малекула, якая знаходзіцца ў вадкасці, не зведвае пераважнага прыцягнення малекул з якога-небудзь боку. На малекулу ж, якая знаходзіцца на паверхні вадкасці, дзейнічаюць толькі малекулы, якія знаходзяцца пад ёю або на адным з ёй узроўні. Рэзультатыўная сіл прыцягнення адрозніваецца ад нуля і накіравана ўнутр паверхні вадкасці. Гэта тлумачыцца тым, што ўплыў сіл прыцягнення малекул паветра малы з-за вялікай адлегласці паміж імі. Пад дзеяннем рэзультатыўнай сілы паверхневы пласт сцягваецца да таго часу, пакуль сілы прыцягнення не будуць кампенсавацца сіламі адштурхоўвання. Такім чынам, паблізу паверхні вадкасці будуць дзейнічаць сілы, размешчаныя ў вельмі тонкім пласце. Радыус дзеяння міжмалекулярных сіл вельмі малы

(некалькі адлегласцей паміж малекуламі). Паверхневы пласт вадкасці заўсёды знаходзіцца ў нацягнутым стане, таму ён імкнецца скараціцца.

Унутраная энергія паверхневага пласта складаецца з дзвюх частак: адна можа ператварацца ў механічную работу пры ізатэрмічным працэсе, другая не ўдзельнічае ў выкананні механічнай работы. Унутраная энергія, за кошт якой можа выконвацца механічная работа пры ізатэрмічным працэсе, называецца *свабоднай энергіяй* $E_{\text{св}}$. Тая ж частка ўнутранай энергіі, якая не ўдзельнічае пры ізатэрмічным працэсе ў выкананні работы, называецца *звязанай* $E_{\text{зв}}$. Унутраная энергія U паверхневага пласта роўная суме свабоднай энергіі і звязанай:

$$U = E_{\text{св}} + E_{\text{зв}} .$$

Механічная работа выконваецца пры ізатэрмічным абарачальным працэсе за кошт змяншэння свабоднай энергіі паверхневага пласта.

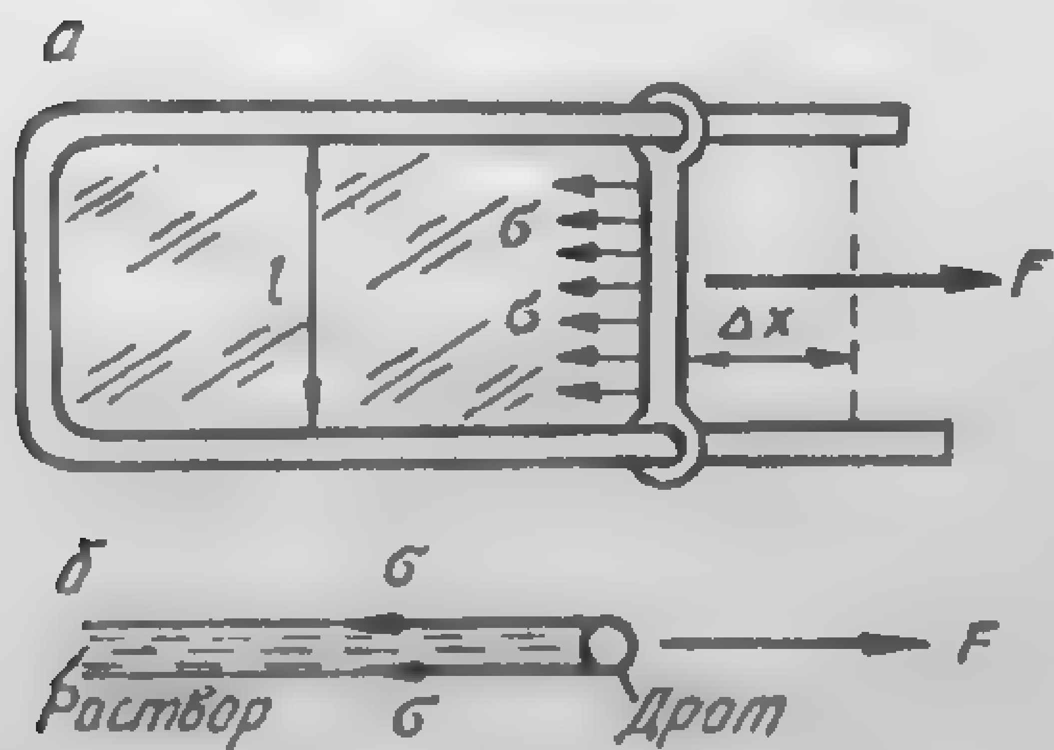
Такім чынам, калі на цела не дзейнічаюць вонкавыя сілы, то свабодная энергія аказваецца мінімальнай; пры гэтым мінімальнай будзе і плошча паверхні. Вось чаму малыя кропелькі вадкасці, як і бурбалкі газу ва ўзважаным стане ў вадкасці, маюць сферычную форму.

Каэфіцыентам паверхневага нацяжэння называецца стасунак работы ΔA, якая патрэбна для павелічэння плошчы паверхні, да велічыні гэтага прырашчэння плошчы ΔS:

$$\sigma = \Delta A/\Delta S. \tag{7.3}$$

Існуюць розныя метады вымярэння каэфіцыента паверхневага нацяжэння.

1. Разгледзім драцяную рамку, у якую змешчана тонкая плеўка раствору (рыс. 7.3, *а*). Адзін з бакоў рамкі мае даўжыню l і можа перамяшчацца. Для таго каб яго зрушыць і тым самым павялічыць паверхню раствору, неабходна прыкласці некаторую сілу F. Нацягнутая на рамку плеўка раствору мае два бакі (рыс. 7.3, *б*), таму даўжыня лініі роўная $2l$. Для вызначэння каэфіцыенту паверхневага нацяжэння σ выкарыстаем формулу (7.3). Работа ΔA роўная здабытку сілы і перамяшчэння Δx: $\Delta A = F\Delta x$. Змяненне плошчы паверхні па абодва бакі рамкі $\Delta S = 2l\Delta x$. Падставім значэнні ΔA і ΔS у формулу (7.3): $\sigma = F/2l$.



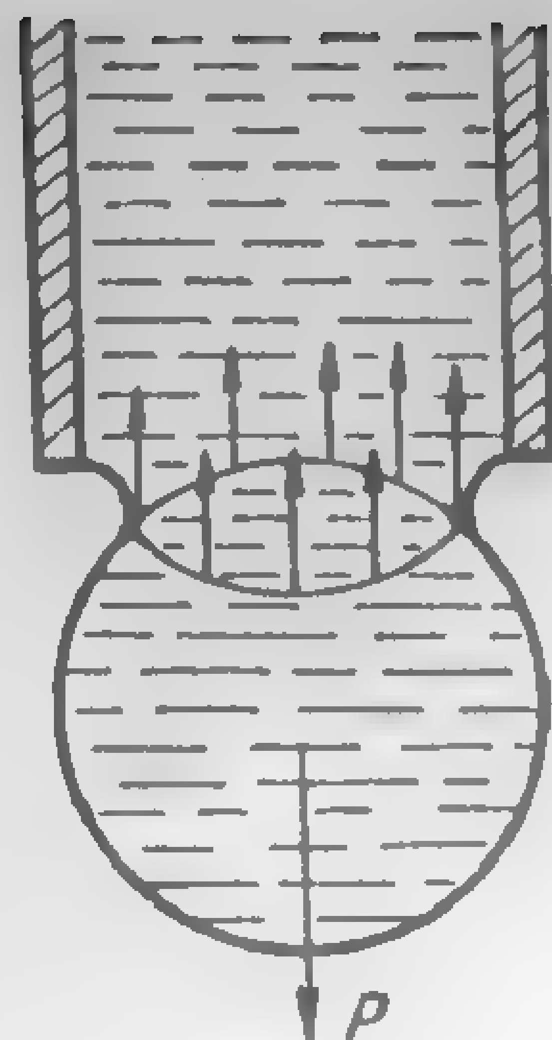
Рыс. 7.3.

2. Пры выцяканні вадкасці з трубкі па кроплях утвараецца «шыйка», па якой і адбываецца разрыў (рыс. 7.4). Адрыў кроплі адбываецца ў той момант, калі сіла паверхневага нацяжэння становіцца роўнай вазе кроплі, г. зн.

$$2\pi r\sigma = P, \tag{7.4}$$

дзе $2r$ — дыяметр шыйкі ў момант адрыву; P — вага кроплі; $2\pi r\sigma$ — сіла паверхневага нацяжэння.

З формулы (7.4) вынікае



Рыс. 7.4.

$$\sigma = P/2\pi r.$$

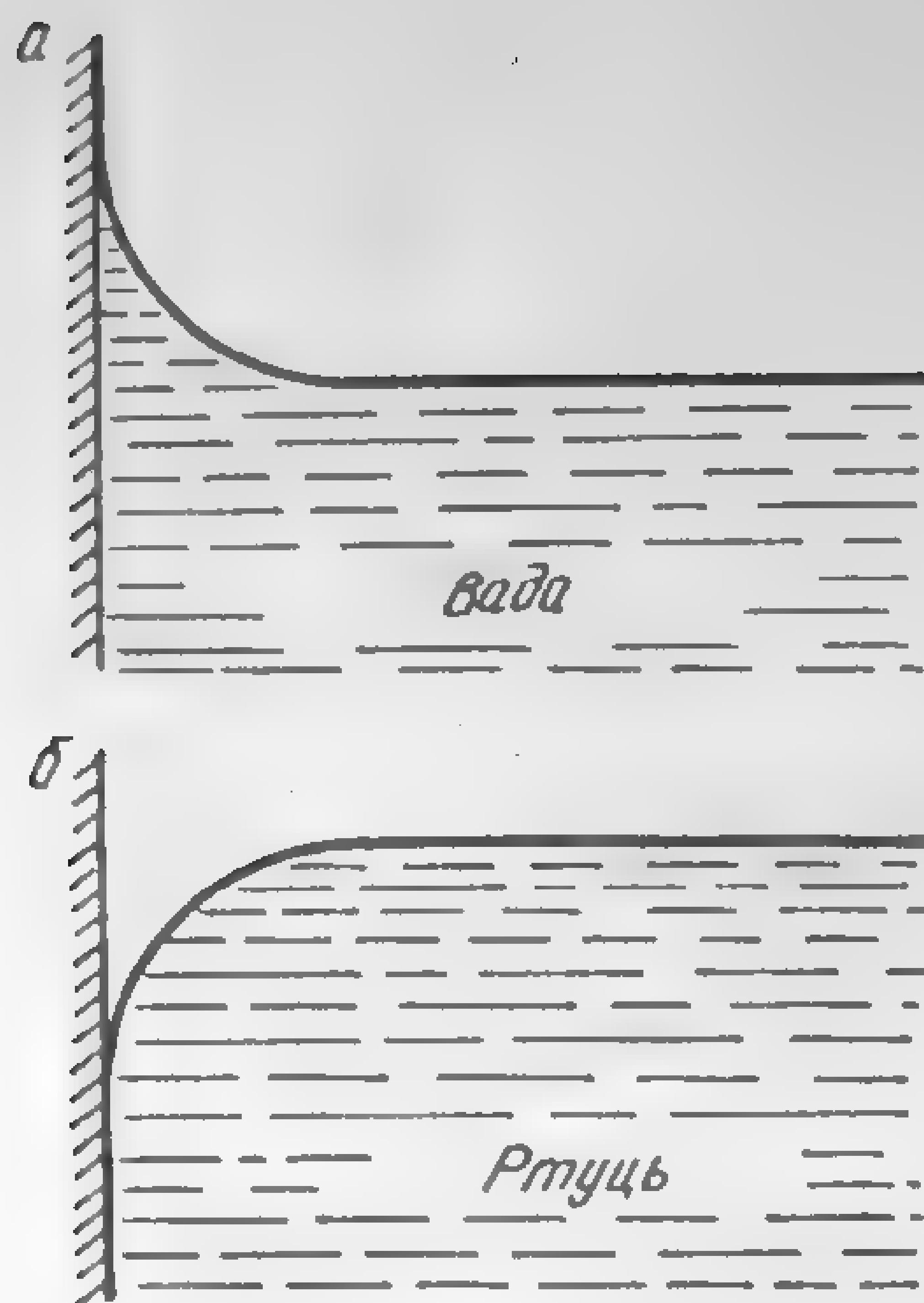
Такім чынам, каэфіцыент паверхневага нацяжэння σ можна вызначыць не толькі як стасунак сілы, прыкладзенай перпендыкулярна да перыметра змочвання, да даўжыні перыметра, але і як работу, неабходную для таго, каб утварыць адзінку плошчы ΔS паверхні падзелу дзвюх фаз, што знаходзяцца ў раўнавазе. Такім чынам, σ вымяраецца ў Н/м або ў Дж/м^2.

Паверхневае нацяжэнне залежыць ад тэмпературы і памяншаецца з яе ростам. Гэта тлумачыцца тым, што з павелічэннем тэмпературы памяншаецца розніца паміж шчыльнасцямі вадкасці і насычанай пары. Пры крытычнай тэмпературы каэфіцыент паверхневага нацяжэння роўны нулю.

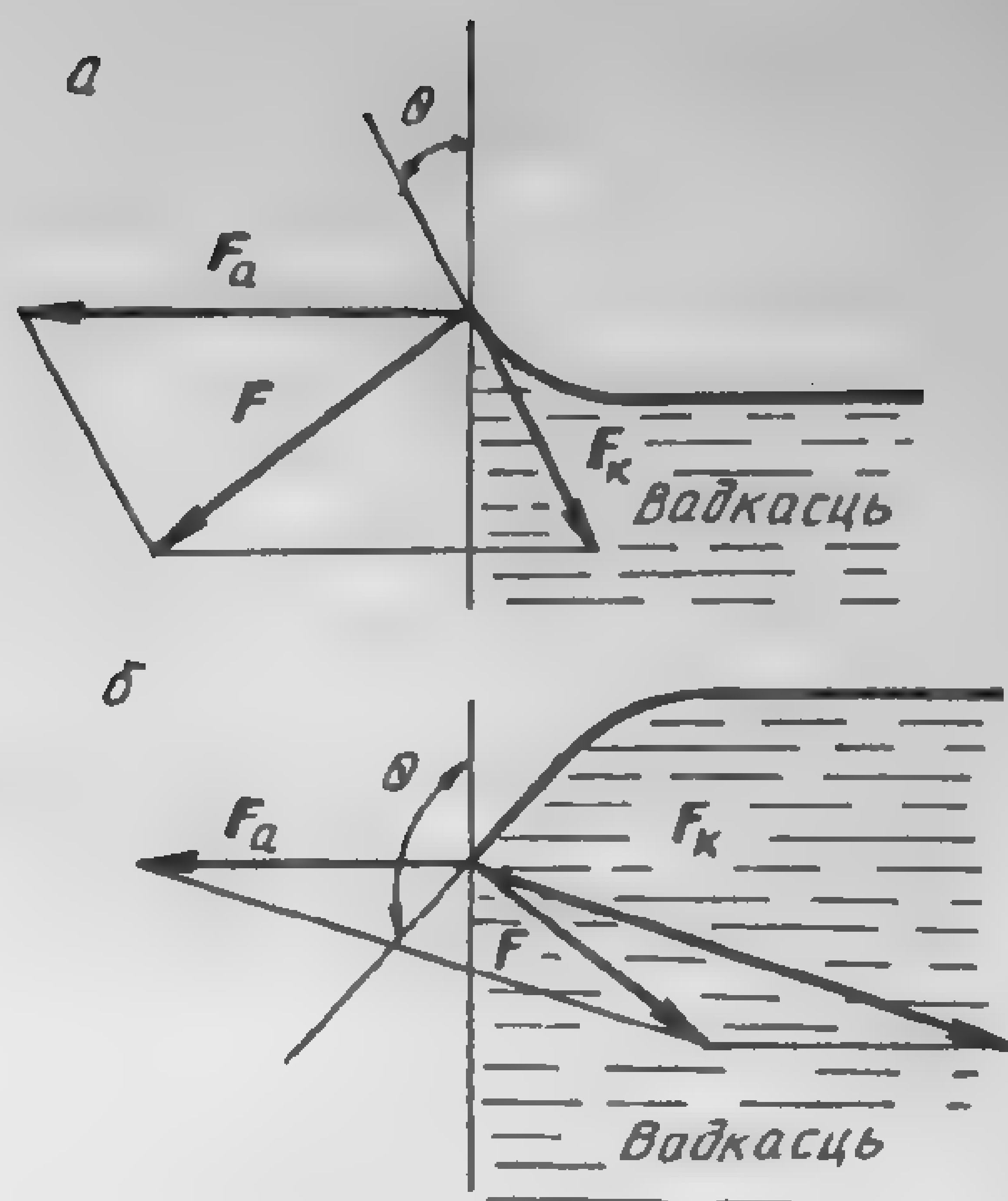
Трэба адзначыць, што каэфіцыент паверхневага нацяжэння залежыць і ад таго, з якім рэчывам (газам, вадкасцю або цвёрдым целам) мяжуе вадкасць.

7.3. Змочванне і нязмочванне

На трохфазнай мяжы суіснавання цвёрдай, вадкай і газападобнай (або другой вадкай) фаз паверхня вадкасці прымае такую канфігурацыю, якая адпавядае мінімуму свабоднай энергіі. Гэта праяўляецца ў тым, што, напрыклад, паверхня вады ў шкляной пасудзіне мае ўвагнутую форму (змочванне) (рыс. 7.5, *а*), паверхня ртуці — выпуклую форму (нязмочванне) (рыс. 7.5, *б*). Такія паверхні называюць *меніскам.* Змочваецца вадкасцю цвёрдае цела ці не, залежыць ад таго, што мацней: сіла ўзаемадзеяння паміж малекуламі вадкасці (кагезія) $F_к$ або сіла ўзаемадзеяння паміж малекуламі вадкасці і малекуламі цвёрдага цела (адгезія) $F_а$. Вада змочвае шкло таму, што малекулы вады мацней прыцягваюцца малекуламі шкла, чым



Рыс. 7.5.

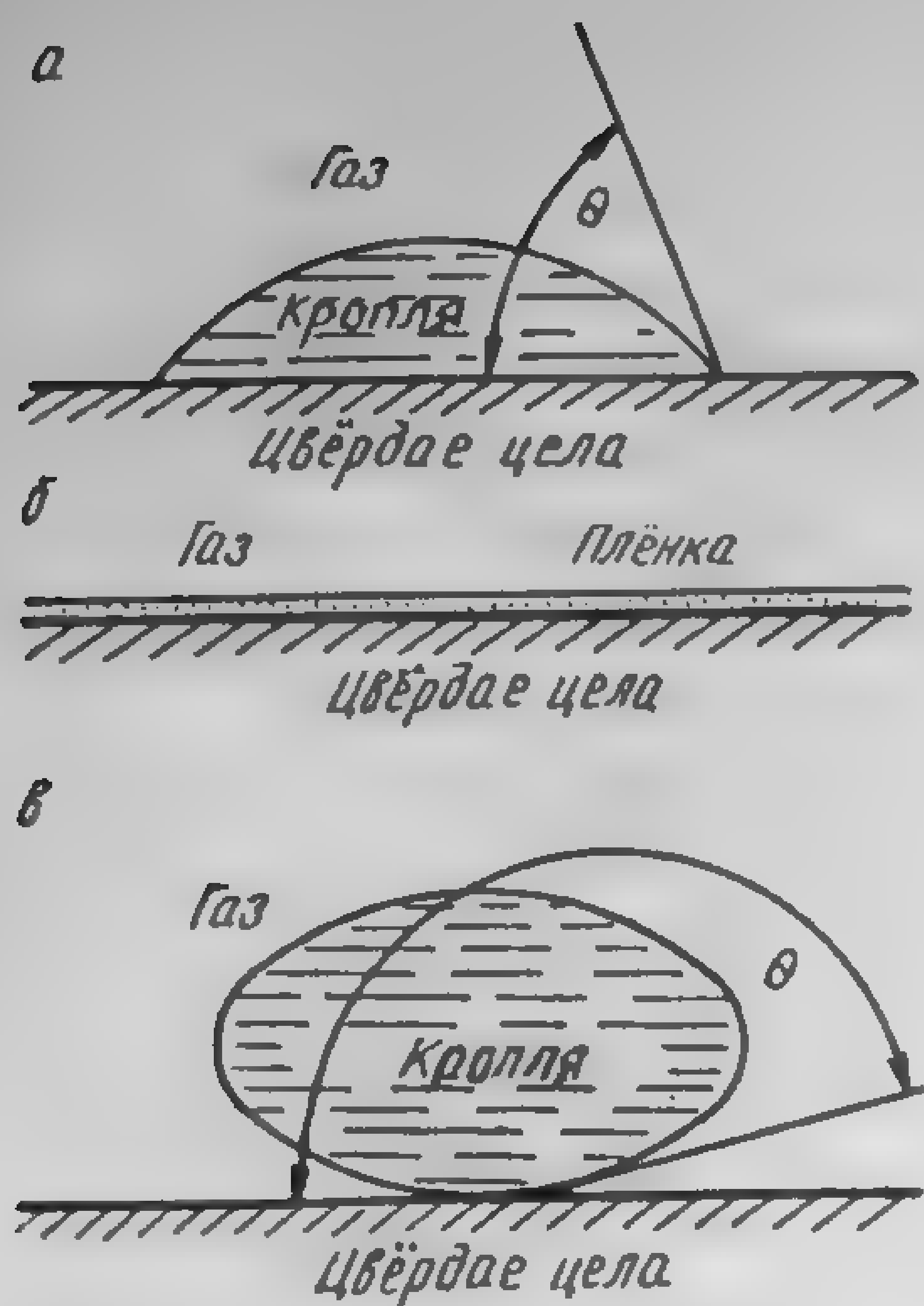


Рыс. 7.6.

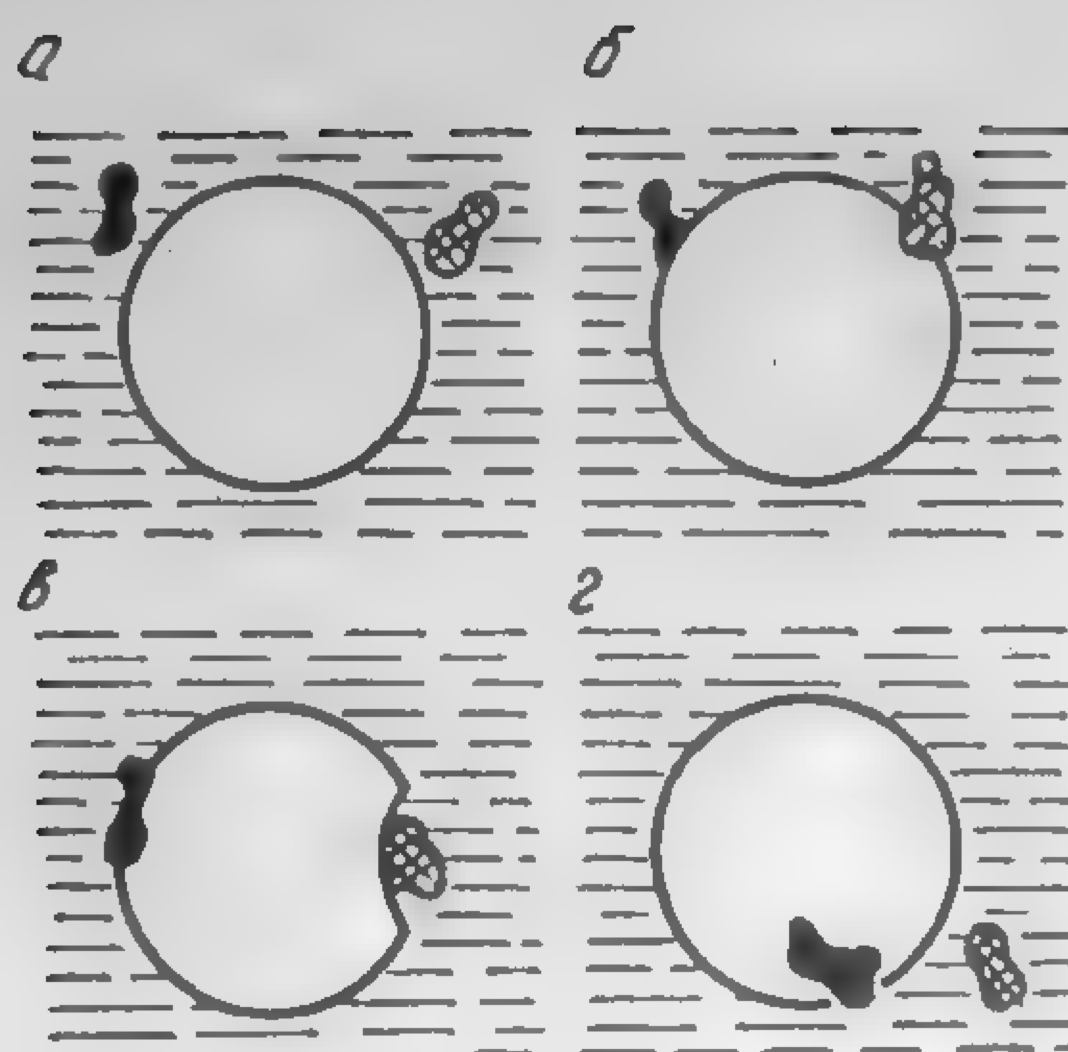
малекуламі самой вады. Для ртуці назіраецца адваротнае: кагезія аказваецца мацней за адгезію.

Сілы кагезіі $F_к$ і сілы адгезіі $F_а$ сумесна з міжмалекулярнымі сіламі ўтвараюць краявы θ. Гэта, напрыклад, вугал паміж датычнай да паверхні вадкасці і паверхняй цвёрдага цела (рыс. 7.6). Краявы вугал з'яўляецца вельмі адчувальнай характарыстыкай структуры паверхні і можа мяняцца ад 0 да 180°. Яго велічыня залежыць ад судачынення сіл кагезіі і адгезіі. Раўнадзейная сіл кагезіі $F_к$ і сіл адгезіі $F_а$ заўсёды перпендыкулярная паверхні вадкасці. Калі краявы вугал востры ($\theta < 90°$), то вадкасць змочвае паверхню цвёрдага цела (рыс. 7.6, *а*). На рыс. 7.7, *а* паказаны ўмовы раўнавагі пры змочванні вадкай кропляй паверхні цвёрдага цела. Пры адсутнасці раўнавагі вадкая плеўка бесперапынна патанчаецца і назіраецца поўнае змочванне ($\theta \to 0$). Пры поўным змочванні лішак вадкасці бязмежна расцякаецца па паверхні цвёрдага цела (рыс. 7.7, *б*).Калі ж $\theta > 90°$, вадкасць не змочвае цвёрдае цела (рыс. 7.6, *б* і 7.7, *в*).

На з'явах змочвання і нязмочвання заснаваны важны тэхнічны працэс раздзялення і абагачэння руд, які называецца *флатацыяй*. Гэта працэс, пры якім адбываецца прыліпанне малых цяжкіх часцінак руды да бурбалачак у вадкім асяроддзі ў выніку няпоўнага змочвання. Раздробненая на спецыяльных млынах руда ў выглядзе дробнага парашку (0,1—0,01 мм) узбоўтваецца ў вадкасці. Вадкасць павінна змочваць руду і не змочваць «пустую» пароду. Праз вадкасць прапускаюцца бурбалачкі паветра. На рыс. 7.8, *а—г* схематычна паказана



Рыс. 7.7.



Рыс. 7.8.

паслядоўнасць сустрэчы крупінкі пустой пароды (заштрыхаваная) і руды (чорная) з бурбалачкамі паветра ў пульпе. Крупінка руды ўкараняецца ў бурбалачку і выносіцца ў пену, з якой атрымлівасцца канцэнтрат, узбагачаны каштоўнай рудой.

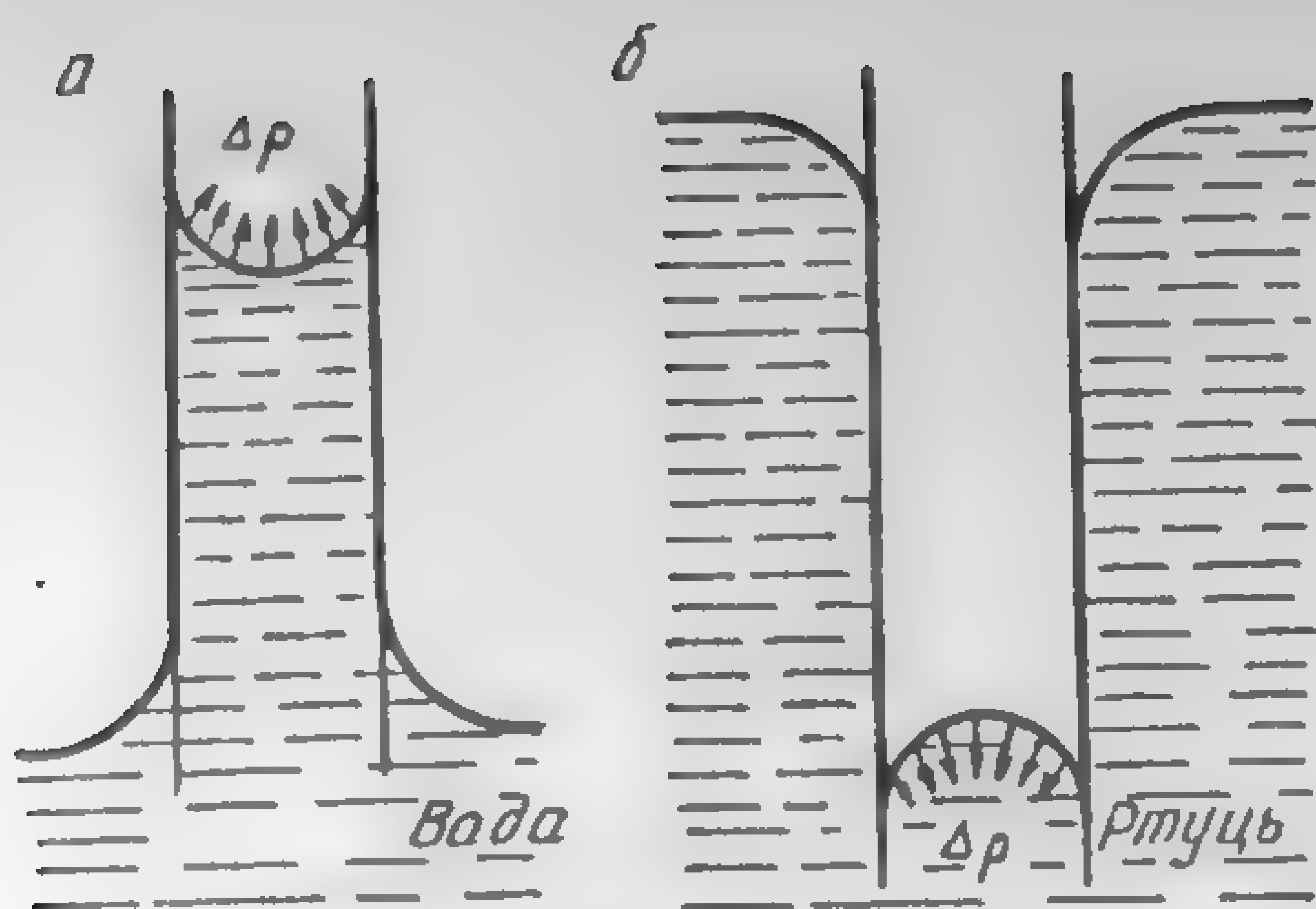
7.4. Формула Лапласа

Паверхневае нацяжэнне пры скрыўленні паверхні вадкасці прыводзіць да з'яўлення дадатковага ціску Δp ■ боку паверхневага пласта на ніжнія. У выпадку ўвагнутай паверхні (рыс. 7.9, *а*) гэты ціск накіраваны вонкі (адмоўны), а ў выпадку выпуклай (рыс. 7.9, *б*) ён накіраваны ў сярэдзіну вадкасці (дадатны). Каб знайсці Δp, разгледзім сферычную кроплю вадкасці (бурбалку газу ў вадкасці) радыусам r. Павялічым гэты радыус r на Δr, яе плошчу на ΔS (рыс. 7.10). На гэта будзе патрачана работа. Яна роўная прырашчэнню свабоднай энергіі:

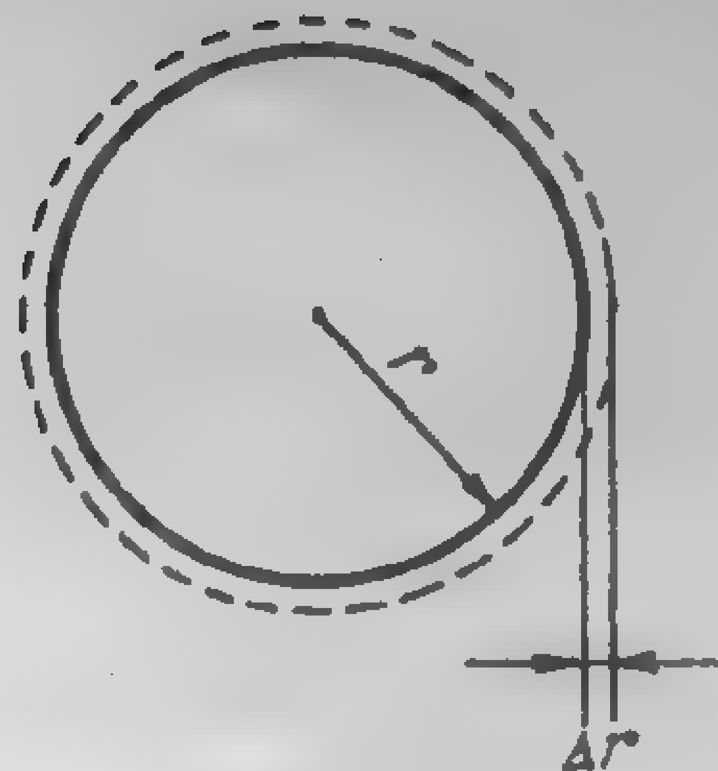
$$\Delta E = \sigma \Delta S = \sigma [4\pi (r + \Delta r)^2 \; - 4\pi r^2 \;],$$

а паколькі $\Delta r^2 \ll 2r\Delta r$, маем

$$\Delta E = \sigma 8\pi r \Delta r. \tag{7.5}$$



Рыс. 7.9.



Рыс. 7.10.

З другога боку,

$$\Delta E = F\Delta r = \Delta p \Delta V = \Delta p S \Delta r = \Delta p 4\pi r^2 \Delta r. \tag{7.6}$$

Параўнаем правыя часткі формул (7.5) і (7.6). Атрымаем ціск, які ўзнікае ў кроплі вадкасці або ў бурбалцы газу ў вадкасці:

$$\Delta p = 2\sigma / r. \tag{7.7}$$

Гэты ціск ствараецца адной выгнутай паверхняй кроплі. У выпадку мыльнай бурбалкі дадатковы ціск ствараецца дзвюма выгнутымі паверхнямі — унутранай і вонкавай:

$$\Delta p = 4\sigma / r.$$

Формулу (7.7) можна абагульніць на выпадак скрыўленай паверхні любога выгляду. Крывізна паверхні пры гэтым вызначаецца двума галоўнымі радыусамі крывізны r_1 і r_2 . Пры гэтым

$$\Delta p = \sigma(1/r_1 + 1/r_2). \tag{7.8}$$

Формула (7.8) называецца формулай Лапласа. Пры $r_1 = r_2$ раўнанне (7.8) пераходзіць у (7.7). Калі паверхня вадкасці мае форму цыліндра радыусам $r_1 = r$ ($r_2 = \infty$), то $\Delta p = \sigma / r$. Для плоскай паверхні $r_1 = \infty$ і $r_2 = \infty$ і $\Delta p = 0$.

Дадатковы ціск адваротна прапарцыйны радыусу крывізны. Калі радыус бурбалкі $r \approx 10^{-6}$ м, то ціск паветра ў ім $\Delta p \approx 1{,}4 \cdot 10^{-5}$ Па.

7.5. Капілярныя з'явы

Найбольш простыя і распаўсюджаныя капілярныя з'явы — гэта ўласцівасці вадкасцей падымацца ў трубках малога дыяметра (капілярах) пры змочванні або апускацца адносна ўзроўню навакольнай вадкасці ў выпадку нязмочвання. Стасунак сіл кагезіі і адгезіі вызначае, будзе вадкасць у капіляры падымацца або апускацца. У шкляным капіляры вада падымаецца (гл. рыс. 7.9, *а*), а ртуць апускаецца (гл. рыс. 7.9, *б*). Паверхня вадкасці заўсёды перпендыкулярная раўнадзейнай усіх кагезійных сіл, што дзейнічаюць на малекулы, якія знаходзяцца на паверхні. Напрыклад, у выпадку гарызантальнай паверхні раўнадзейная сіл кагезіі, якая дзейнічае на кожную малекулу, накіравана ўніз. Рэзультатыўная кагезійных і адгезійных сіл прыцягнення ўраўнаважваецца сіламі адштурхоўвання з боку іншых малекул. Для таго каб вылічыць вышыню h, на якую падымецца вада, звернемся да рыс. 7.11, *а*. На ім паказаны сілы, якія дзейнічаюць на ваду ў капіляры. Ля верхняга краю, дзе вада дакранаецца да шкла, форма яе паверхні з'яўляецца паўсферай. Сіла паверхневага нацяжэння F накіравана па датычнай у пункце дотыку вады да шкла, г. зн. уверх пад вуглом θ да вертыкалі. Вертыкальная складовая гэтай сілы

$$F_в = F \cos\theta = 2\pi\ r\ \sigma\ \cos\theta, \tag{7.9}$$

дзе θ — краявы вугал; r — радыус капіляра; σ — каэфіцыент паверхневага нацяжэння.

Вертыкальная складовая $F_в$, згодна з формулай (7.9), ураўнаважваецца вагой слупка вады:

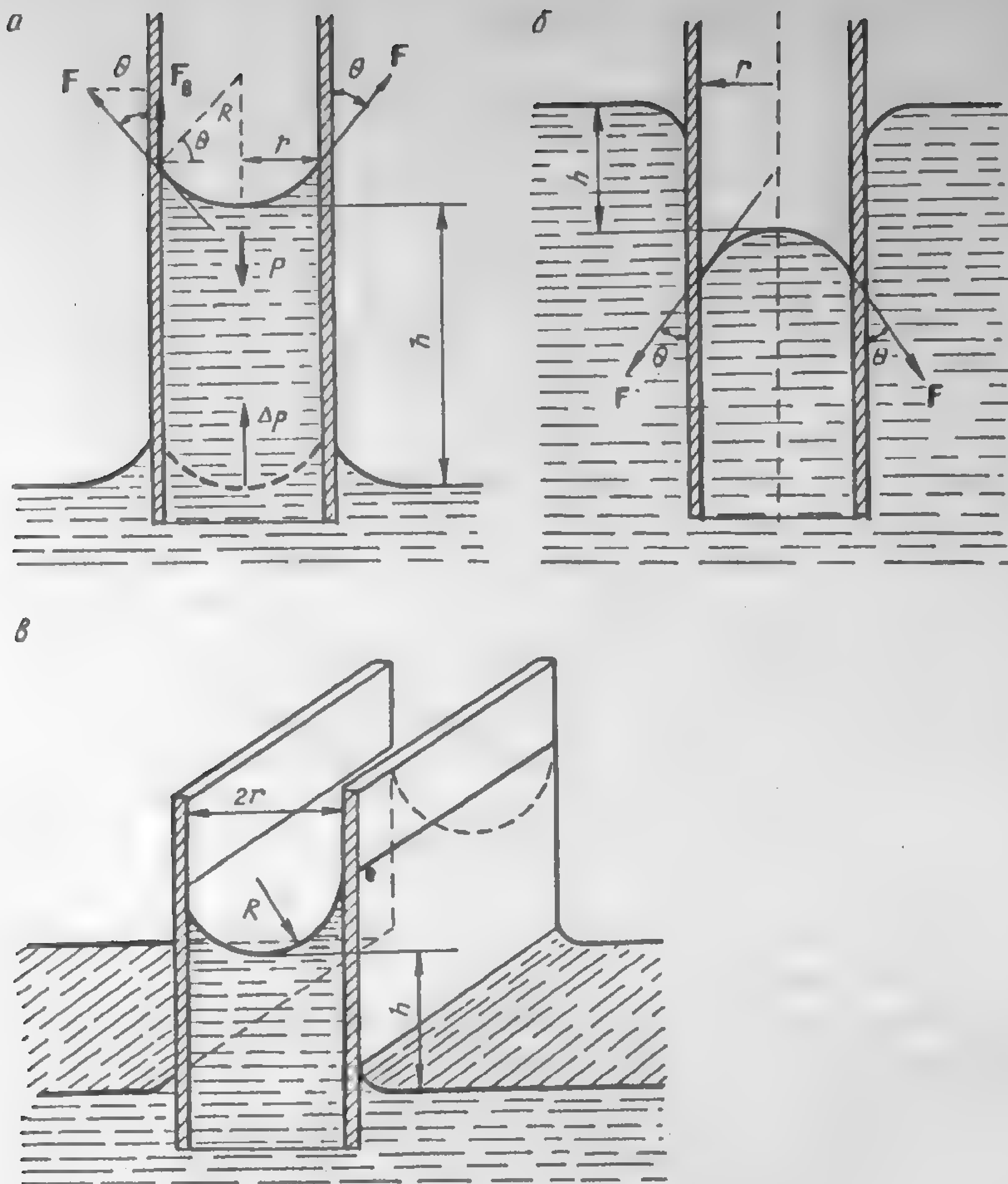
$$P = \pi r^2\ \rho g h, \tag{7.10}$$

дзе ρ — шчыльнасць вады; g — паскарэнне сілы цяжару. Паводле формул (7.9) і (7.10),

$$2\pi r\sigma\ \cos\theta = \pi r^2\ \rho g h,$$

адкуль

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g r}\ . \tag{7.11}$$



Рыс. 7.11.

Раўнанне (7.11) носіць назву формулы Журэна. Вышыня, на якую падымаецца вадкасць у капіляры, прама прапарцыйная каэфіцыенту паверхневага нацяжэння і косінусу краявога вугла і адваротна прапарцыйная шчыльнасці вадкасці і радыусу капіляра. Відавочна, што гэтая формула справядлівая і для вадкасцей, якія апускаюцца ў капілярах (рыс. 7.11, *б*) ($\theta > 90°$, $\cos\theta < 0$ і $h < 0$).

Формулу (7.11) можна вывесці іншым спосабам. Разгледзім рыс. 7.11, *а*. Вадкасць у капілярах будзе падымацца да таго часу, пакуль дадатковы ціск Δp не ўраўнаважыцца гідрастатычным ціскам Δp_1 слупка вадкасці вышынёй h. Такім чынам,

$$\Delta p = \Delta p_1 , \tag{7.12}$$

дзе

$$\Delta p = 2\sigma/R;\ \Delta p_1 = \rho g h; \tag{7.13}$$

R — радыус крывізны. З рысунка бачым, што

$$R = r/\cos\theta. \tag{7.14}$$

Падставім у формулу (7.12) замест Δp і Δp_1 іх значэнні з (7.13) і значэнне R з (7.14) і такім чынам атрымаем формулу (7.11).

Калі ўзяць дзве паралельныя пласціны, якія знаходзяцца адна ад адной на малой адлегласці $2r$ (рыс. 7.11, *в*), то $r_1 = r$ і $r_2 = \infty$. Тады формула (7.11) прыме выгляд

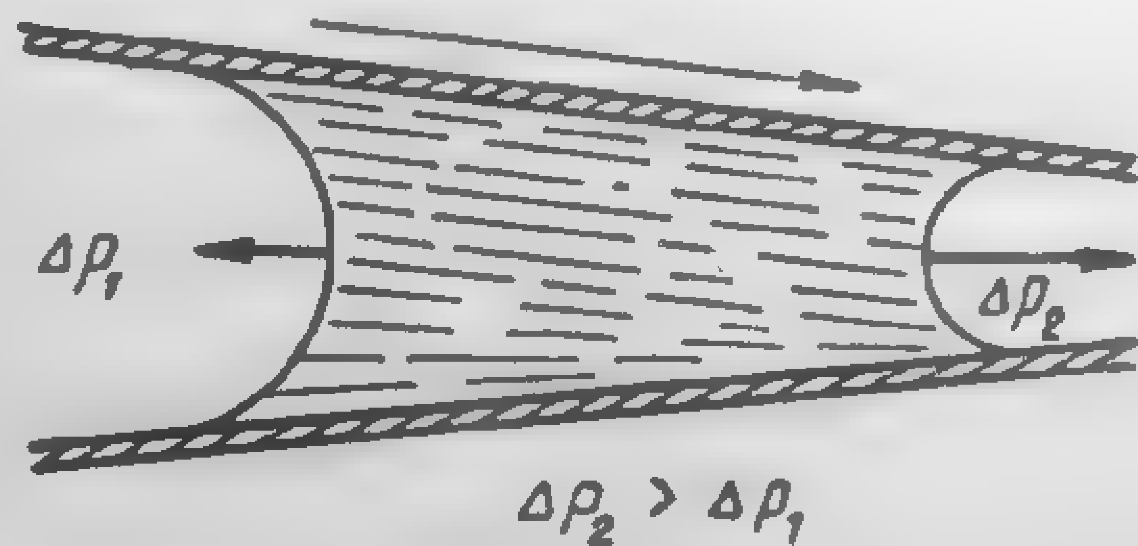
$$h = \frac{\sigma}{\rho g r}\cos\theta .$$

Велічыня

$$rh = \frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g} = a^2 \tag{7.15}$$

называецца капілярнай пастаяннай.

З'ява капілярнасці мае вялікае практычнае значэнне. Так, напрыклад, у капілярах пераменнага сячэння вадкасць, якая змочвае паверхню, рухаецца ў бок меншага радыуса пад уплывам рознасці дадатковых ціскаў (рыс. 7.12). Вадкасці, якія пранікаюць у мікратрэшчыны, павялічваюць іх і такім чынам памяншаюць трываласць цвёрдых цел. Капілярныя з'явы назіраюцца, напрыклад, пры выціранні рук ручніком або мокрай падлогі анучай, пры падыманні газы ў кноце лямпы. Да капілярных працэсаў адносяцца і такія з'явы, як рух вады па сценах (напрыклад, сырасць памяшканняў абумоўліваецца тым, што вада па сценах падымаецца ўверх на пэўную вышыню і пранікае ў кватэры).



Рыс.7.12.

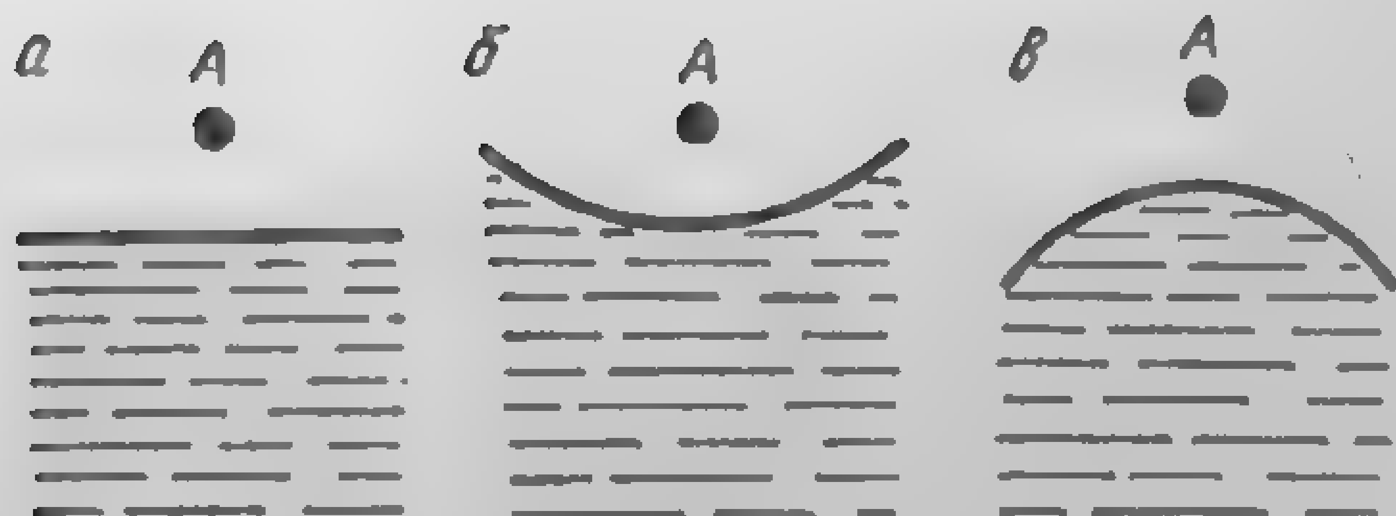
Працэс пранікнення вады з глебы ў расліны адбываецца дзякуючы капілярнасці. Клеткі раслін утвараюць капілярныя каналы, па якіх

падымаецца вада. Калі радыус гэтых каналаў раслін прыкладна роўны 0,001 см, то вада ў іх павінна падымацца не больш чым на 1,5 м. Чаму тады вада падымаецца да верхавін высокіх дрэў? Як вядома, вада пад уздзеяннем атмасфернага ціску не можа падымацца вышэй за 10 м. Такім чынам, капілярнасць і атмасферны ціск уносяць пэўны ўклад у гэтую з'яву. Аднак асноўны механізм падняцця вады ў капілярах ствала высокага дрэва дзейнічае за кошт сіл кагезіі паміж малекуламі вады і адмоўнага ціску. Аказваецца, што ціск у капілярах ля верхавіны дрэва дасягае часам —3,5 МПа (—25 атм). У выніку выпарэння вады з лісця на месца выдаленых малекул прыходзяць новыя і сілы кагезіі прыцягваюць ваду знізу ўверх.

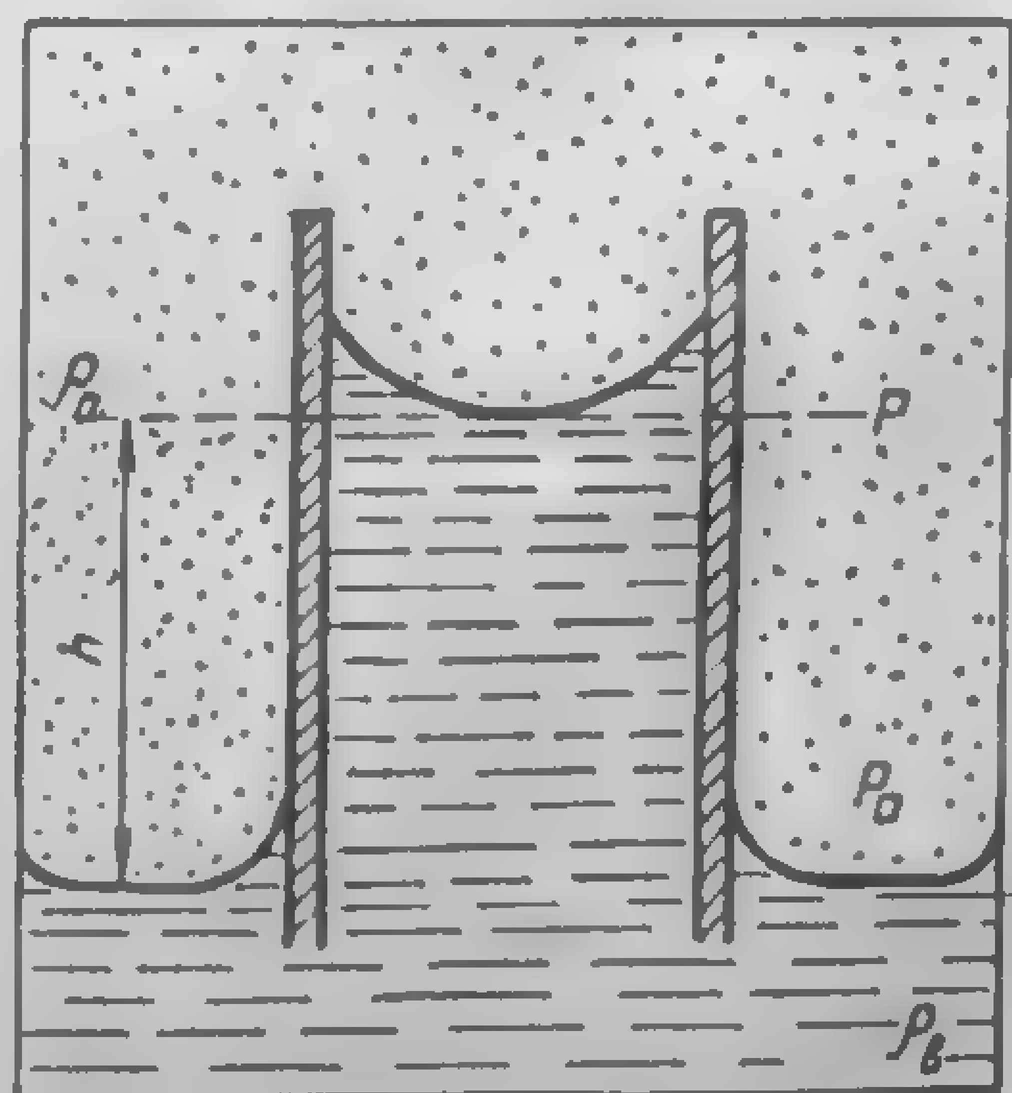
7.6. Ціск насычанай пары над меніскам

Ціск насычанай пары над меніскам залежыць ад крывізны паверхні. Разгледзім умовы дынамічнай раўнавагі насычанай пары і вадкасці. На рыс. 7.13 паказана схема, якая тлумачыць залежнасць ціску насычанай пары ад формы паверхні вадкасці (літарай *А* пазначана малекула паблізу ад паверхні вадкасці). На рыс. 7.13, *б* прыведзены выпадак, калі малекула *А* знаходзіцца бліжэй да малекул вадкасці і таму зведвае большую сілу ў параўнанні з рыс. 7.13, *а*. А гэта змяншае ціск насычанай пары p над увагнутай паверхняй, які будзе меншы, чым ціск насычанай пары p_0 над плоскай паверхняй. На рыс. 7.13, *в* аналагічныя прычыны дзейнічаюць у супрацьлеглым напрамку. Шчыльнасць насычанай пары над увагнутай паверхняй большая, чым над плоскай, г. зн. $p > p_0$.

Знойдзем залежнасць ціску насычанай пары ад крывізны паверхні вадкасці. Для гэтага вадкасць і трубку змесцім у замкнёную пасудзіну з насычанай парай (рыс. 7.14). Вышыня слупка вадкасці h у капіляры



Рыс. 7.13.



Рыс. 7.14.

і радыус R крывізны паверхні залежаць ад паверхневага нацяжэння σ, шчыльнасцей вадкасці $\rho_в$ і насычанай пары $\rho_п$. Пазначым p на вышыні h над меніскам. З улікам гэтага можна запісаць змяненне ціску: у пары

$$p_0 = p + \rho_п g h , \tag{7.16}$$

у вадкасці

$$p_0 = p - \frac{2\sigma}{R} + \rho_в g h , \tag{7.17}$$

дзе шчыльнасць $\rho_в$ не залежыць ад вышыні h. Член $(-2\sigma/R)$ улічвае розніцу ціскаў на розных баках увагнутай паверхні вадкасці. З формулы (7.16) вызначым ціск насычанай пары над увагнутай паверхняй:

$$p = p_0 - \rho_п g h . \tag{7.18}$$

Велічыню gh можна знайсці з (7.16) і (7.17):

$$g h = \frac{2\sigma}{R(\rho_в - \rho_п)} . \tag{7.19}$$

Калі ў роўнасць (7.18) замест gh падставіць значэнне згодна з (7.19), атрымаем

$$p = p_0 - \frac{2\sigma}{R} \frac{\rho_п}{\rho_в - \rho_п} . \tag{7.20}$$

З улікам формы паверхні вадкасці атрымаем выраз ціску насычанай пары над меніскам:

$$p = p_0 \mp \frac{2\sigma}{R} \frac{\rho_п}{\rho_в - \rho_п} . \tag{7.21}$$

Знак «мінус» адпавядае ціску насычанай пары над увагнутай паверхняй, «плюс» — над выпуклай паверхняй вадкасці.

Раўнанне (7.21) называецца формулай Томсана. Яна добра выконваецца ў большасці выпадкаў. Калі шчыльнасць насычанай пары $\rho_п$

залежыць ад вышыні h, то p можна вылічыць пры дапамозе бараметрычнай формулы (2.67).

У якасці прыкладу разгледзім дзве кроплі вады ($r_1 > r_2$), якія размешчаны блізка адна да другой. Можна лічыць, што ля самай паверхні кропляў пара насычаная. Ціск такой пары над паверхняй меншай кроплі большы, чым над паверхняй большай кроплі. Таму пара будзе пераходзіць ад меншай кроплі да большай. У выніку меншая кропля будзе выпарацца, а большая павялічвацца да таго часу, пакуль маленькая кропля цалкам не знікне.

7.7. Паверхнева-актыўныя рэчывы

Свабодная энергія паверхневай плеўкі імкнецца дасягнуць мінімальнага значэння. Гэта магчыма ў выніку памяншэння як плошчы паверхні, так і паверхневага нацяжэння σ. Таму пры прыбаўленні ў вадкасць другой вадкасці з меншым каэфіцыентам паверхневага нацяжэння апошняя будзе адсарбіравацца ў асноўным у паверхневым пласце. Змяненне ўласцівасцей паверхні вадкасці асабліва прыкметнае ў тых выпадках, калі сілы прыцягнення паміж малекуламі адсарбіраванага рэчыва адрозніваюцца ад сіл прыцягнення паміж малекуламі самой вадкасці. Калі гэтыя сілы больш моцныя, чым сілы прыцягнення паміж малекуламі вадкасці, яна выштурхоўвае малекулы адсарбіраванага рэчыва ў паверхневы пласт. Канцэнтрацыя пабочных рэчываў на паверхні вадкасці будзе большая, чым у аб'ёме вадкасці. Гэта прыводзіць да памяншэння паверхневага нацяжэння. Такія рэчывы называюць *паверхнева-актыўнымі.* Іх высокая паверхневая актыўнасць вызначаецца тыповай структурай малекулы, якая ўключае функцыянальныя палярныя групы (OH^-, $COOH^-$, NH_2^- , SO_3^- і інш.) і доўгія вуглевадародныя ланцугі (радыкалы RC_nH_{2n+1} , RC_6H_5 і інш.). Пры малой канцэнтрацыі воднага раствору такіх рэчаваў паверхневае нацяжэнне памяншаецца некалькі разоў. Тыповым паверхнева-актыўным рэчывам з'яўляецца тлустае мыла. Яно ўяўляе сумесь солей тлустых (карбонавых) кіслот з доўгімі вуглевадароднымі ланцугамі. Таўшчыня паверхневай плеўкі паверхнева-актыўнага рэчыва роўная эфектыўнаму дыяметру малекулы ($\sim 10^{-10}$ м). Паверхнева-актыўныя рэчывы атрымалі шырокае распаўсюджванне, напрыклад пры вытворчасці мыла і пральных парашкоў.

Існуюць рэчывы, якія павялічваюць паверхневае нацяжэнне (напрыклад, растворы цукру, розных солей і г.д.). Такія рэчывы канцэнтруюцца па-за паверхневым пластом вадкасці. Пры іх прыбаўленні ў раствор апошнія інтэнсіўна выштурхоўваюцца. Напрыклад, соль у мыльным растворы выцясняе мыла на паверхню.

7.8. Вадкія растворы. Законы Рауля

У вадкасцях могуць раствараццa газападобныя, вадкія і цвёрдыя рэчывы. Усе вадкасці могуць з'яўляцца растворамі. Напрыклад, вадкія металы служаць раствaральнікамі (ртуць пры ўтварэнні амальгамы і г. д.). Самым распаўсюджаным раствaральнікам для большасці неарганічных і арганічных рэчываў з'яўляецца вада. З іншых неарганічных раствaральнікаў часцей за ўсё прымяняюцца вадкі аміяк і сярністы газ. Усё шырэй выкарыстоўваюцца ў якасці раствaральнікаў арганічныя вадкасці.

Пры растварэнні большасці цвёрдых цел або вадкасцей назіраецца ахалоджванне раствору, паколькі на разрыў сувязей паміж малекуламі раствaральнага рэчыва затрачваецца энергія (напрыклад, растварэнне цукру ў вадзе). Але ёсць і выключэнні: пры растварэнні спірту або сернай кіслаты ў вадзе вылучаецца цеплыня і раствор награецца.

З павышэннем тэмпературы раствaральная здольнасць рэчыва павялічваецца. Пры ўтварэнні раствору малекулы раствaральніка раўнамерна размяркоўваюцца паміж малекуламі раствору.

У выпадку растварэння нелятучых рэчываў ціск насычанай пары над паверхняй раствору p аказваецца меншым, чым ціск пары над паверхняй чыстага раствору p_0 пры той жа тэмпературы. Доследным шляхам Ф. Рауль сфармуляваў закон: для разбаўленых раствораў адноснае паніжэнне ціску насычанай пары раствaральніка над растворам роўнае мольнай долі раствaральнага рэчыва:

$$\frac{p - p_0}{p_0} = -\frac{\nu}{\nu_0 + \nu}, \tag{7.22}$$

дзе ν_0 — колькасць молей раствaральніка; ν — колькасць молей раствaральнага рэчыва.

Формула (7.22) заўсёды выконваецца для бясконца разбаўленых раствораў (пры $\nu \to 0$):

$$\lim_{\nu \to 0} \frac{p_0 - p}{p_0} \approx \frac{\nu}{\nu_0} = N_1,$$

дзе N_1 — мольная частка раствaральнага рэчыва ў растворы.

Закон Рауля часцей запісваецца ў выглядзе

$$p = p_0 N_2, \tag{7.23}$$

дзе N_2 — мольная частка раствaральніка ў растворы.

Формулы (7.22) і (7.23) сапраўдныя пры ўмове, што газавая фаза паводзіць сябе як ідэальны газ.

З закону Рауля выводзяцца два вынікі.

1. Тэмпература кіпення разбаўленага раствору ў параўнанні з тэмпературай кіпення чыстага растваральніка павышаецца:

$$\Delta E_{\text{к}} = En \ , \tag{7.24}$$

дзе E — эбуліяскапічная пастаянная; $\Delta T_{\text{к}}$ — павышэнне тэмпературы кіпення раствораў у параўнанні з тэмпературай кіпення растваральніка. Колькасць моляў растваральнага рэчыва ў 1000 г растваральніка вызначаецца па формуле

$$n = \frac{1000g}{MG} \, , \tag{7.25}$$

дзе g і G — адпаведна колькасць растваральнага рэчыва і растваральніка, г.

Падставім у (7.24) замест n яго значэнне з формулы (7.25) і знойдзем малярную масу растваральнага рэчыва:

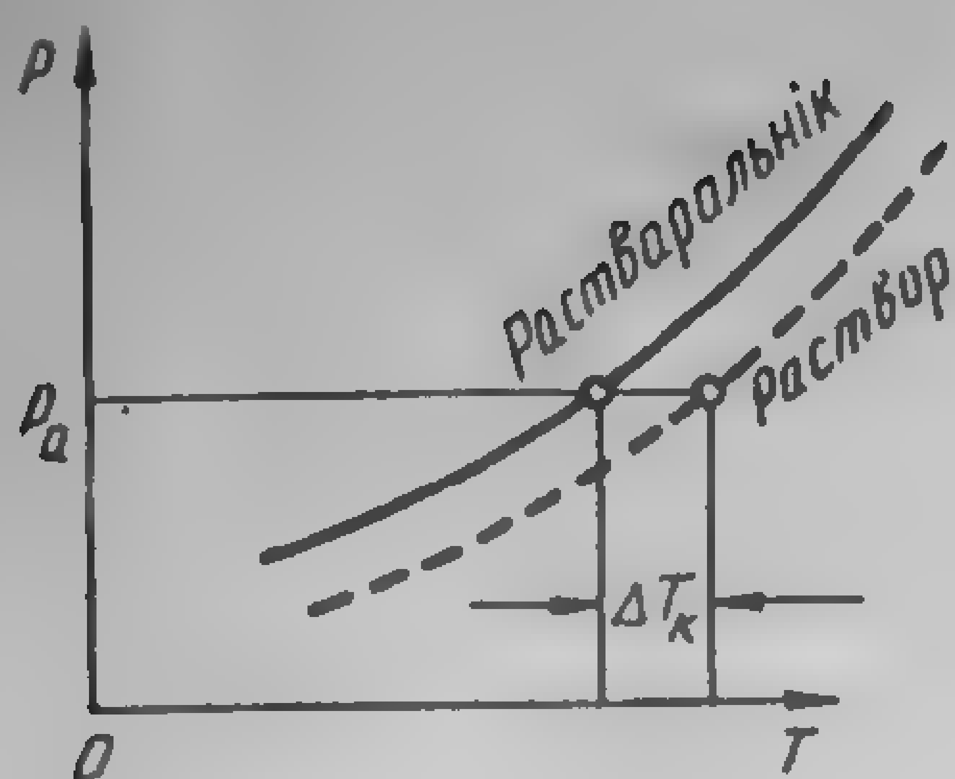
$$M = \frac{1000g}{\Delta T_{\text{к}} G} E \, . \tag{7.26}$$

Павышэнне тэмпературы кіпення раствораў можна праілюстраваць рыс. 7.15, на якім паказаны залежнасці ад тэмпературы ціску насычанай пары растваральніка (суцэльная крывая) і ціску насычанай пары раствора (штрыхавая крывая). Як вядома, кіпенне пачнецца тады, калі ціск насычанай пары вадкасці роўны атмасфернаму ціску. Тэмпературу кіпення растваральніка і раствору можна знайсці на перасячэнні прамой, якая адпавядае атмасфернаму ціску і паралельная восі абсцыс, з крывымі. З рыс. 7.15 відаць, што тэмпература кіпення раствору большая, чым тэмпературы кіпення чыстага растваральніка.

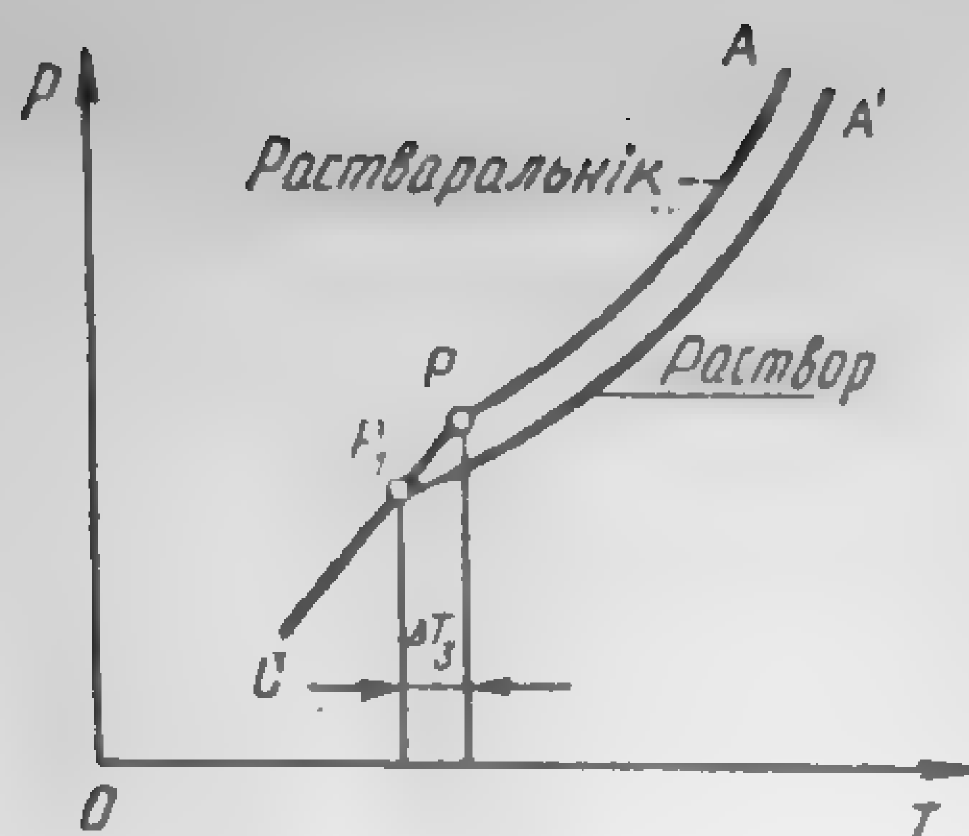
2. Тэмпература зацвярдзення (крышталізацыі) разбаўленага раствору ў параўнанні з тэмпературай зацвярдзення чыстага растваральніка паніжаецца на велічыню

$$\Delta T_{\text{з}} = Kn \ , \tag{7.27}$$

дзе K — крыяскапічная пастаянная; n — колькасць моляў растворанага рэчыва на 1000 г растваральніка.



Рыс. 7.15.



Рыс. 7.16.

Пасля падстаноўкі ў (7.27) замест n значэння з (7.25) атрымаем

$$M = \frac{1000g}{\Delta T_3 G} K . \qquad (7.28)$$

Растлумачым прычыну паніжэння тэмпературы зацвярдзення (крышталізацыі) раствору. На рыс. 7.16 пабудаваны крывыя залежнасці ціску пары над растваральнікам (PA) і ціску пары над растворам (P_1 A') ад тэмпературы. Раўнавага паміж вадкай і цвёрдай фазамі настане пры роўнасці ціскаў пары над цвёрдым і вадкім рэчывамі (перасячэнне крывых PC і P_1 A'). Адсюль вынікае, што дамешкі ў невялікай колькасці паніжаюць тэмпературу крышталізацыі рэчыва.

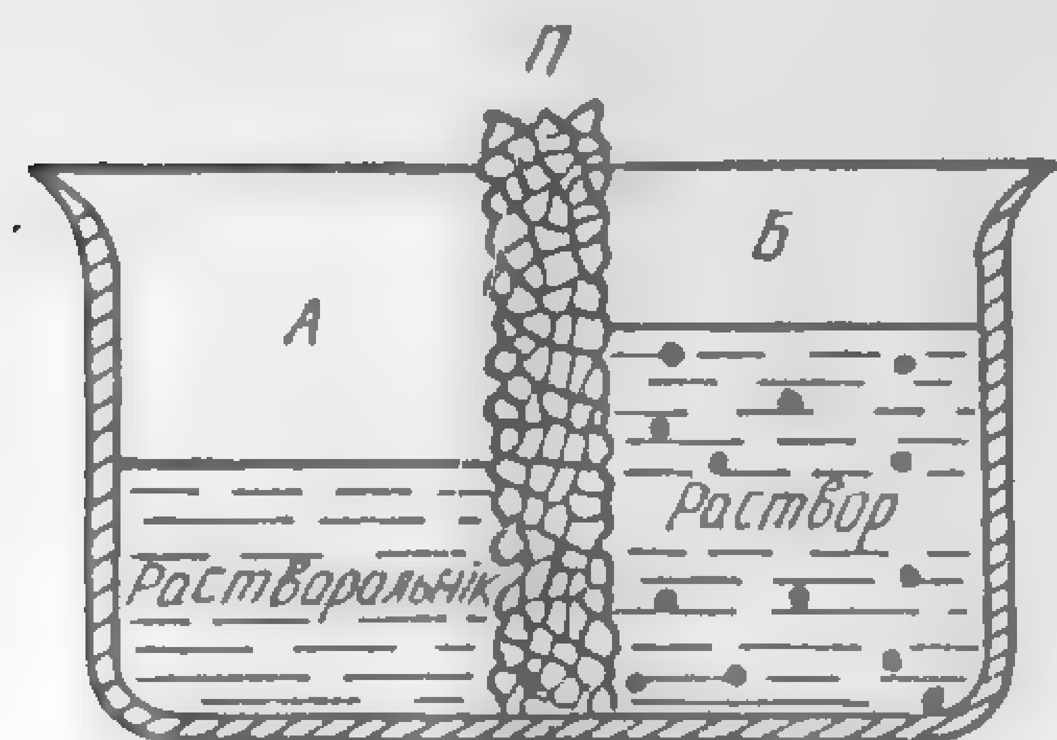
7.9. Осмас

У вадкасцях адбываецца працэс дыфузіі: малекулы выконваюць цеплавы рух з аднаго часовага становішча раўнавагі ў другое. Дыфузія малекул таксама магчыма скрозь порыстыя перагародкі. Асаблівую цікавасць выклікаюць такія перагародкі, скрозь якія праходзяць малекулы растваральніка і не могуць праходзіць малекулы растворанага рэчыва. Такія перагародкі называюцца *паўпрапушчальнымі*. Яны бываюць натуральнымі (абалонкі ў раслінных клетках, жывёльны пузыр) і штучнымі.

Калі растворы рознай канцэнтрацыі падзелены паўпрапушчальнай перагародкай, то адбываецца працэс выраўноўвання канцэнтрацыі. Ён здзяйсняецца толькі за кошт дыфузіі малекул растваральніка праз паўпрапушчальную перагародку з раствору меншай канцэнтрацыі ў раствор большай канцэнтрацыі. Такі працэс называецца *осмасам*.

Возьмем пасудзіну з чыстым растваральнікам A і растворам $Б$, якія раздзелены паўпрапушчальнай перагародкай $П$. Калі першапачаткова

ўзроўні раствора і растваральніка былі на адной і той жа вышыні, то перагародка *П* прапускае толькі малекулы ў вобласць, у якой знаходзіцца раствор. У выніку ўзнікае дыфузійны паток растваральніка з *А* ў *Б*. У выніку канцэнтрацыі ў сістэме *АБ* выраўноўваюцца. Перамяшчэнне растваральніка ў *Б* працягваецца да таго часу, пакуль розь насць ціскаў Δp у *А* і *Б* не ўраўнаважыць паток, абумоўлены дыфузіяй малекул растваральніка з *А* у *Б* (рыс. 7.17). Ціск Δp і ёсць асматычны ціск. Звычайна на доследзе ён вызначаецца як вонкавы ціск, які трэба прыкласці да раствору *Б*, каб захаваць роўнасць узроўняў растваральніка і раствору. Асматычны ціск роўны дадатковаму ціску, які будзе аказваць раствор на паўпрапушчальную перагародку, у параўнанні з ціскам чыстага растваральніка пры раўнавазе.



Рыс. 7.17.

Рыс. 7.18.

Я. Вант-Гоф выявіў, што ў дастаткова разведзеных растворах малекулы растворанага рэчыва паводзяць сябе як малекулы ідэальнага газу. Таму будзем карыстацца раўнаннем Мендзялеева—Клапейрона (2.12)

$$\Delta p V = \frac{m}{M} RT, \qquad (7.29)$$

дзе $\Delta p = \pi$ — асматычны ціск; V — аб'ём, які займае раствор; m — маса растворанага рэчыва; M — малярная маса рэчыва. Велічыня $C = m/V$ вызначае масу растворанага рэчыва ў адзінцы аб'ёму. У выніку раўнанне (7.29) можна запісаць у наступным выглядзе:

$$\pi = \frac{C}{M} RT. \qquad (7.30)$$

Формулу (7.30) называюць законам Вант-Гофа. Згодна з гэтым законам, асматычны ціск слабых раствораў залежыць толькі ад канцэнтрацыі C і малярнай масы M растворанага рэчыва. Растворы аднолькавых канцэнтрацый пры аднолькавых тэмпературах аказваюць аднолькавы

асматычны ціск. Асматычны ціск можа дасягнуць вялікіх значэнняў. Так, пры растварэнні адной чайнай лыжкі цукру ў шклянцы вады ствараецца асматычны ціск $\sim 2 \cdot 10^5$ Па.

Асматычны ціск вымяраецца асмометрамі. На рыс. 7.18 паказана адна з прынцыповых схемаў асмометра. Камера *А* з чыстым растваральнікам і камера *Б* з растворам падзелены паўпранікальнай мембранай *М*. Звычайна мембраны выробляюцца з цэлафану. Узровень вадкасці ў камерах вымяраецца з дапамогай злучаных з імі трубак *а* і *б*. Пры статычным метадзе вызначаецца рознасць узроўняў Δh пасля ўстанаўлення раўнавагі, а пры дынамічным — вонкавы ціск, які неабходны для падтрымання роўнасці ўзроўня (штрыхавыя лініі).

8. ЦВЁРДЫЯ ЦЕЛЫ

У гэтым раздзеле апісваюцца агульныя ўласцівасці і будова цвёрдых цел, розныя тыпы сувязяў, якімі абумоўлена існаванне гэтых цел. Разглядаюцца рэальныя крышталі, недасканаласці іх структур, якія аказваюць вялікі ўплыў на фізічныя ўласцівасці цвёрдых цел, а таксама монакрышталі, хаця большасць рэальных цвёрдых рэчываў з'яўляюцца полікрышталямі. Акрамя таго, вывучаюцца цеплавыя ўласцівасці цвёрдых цел.

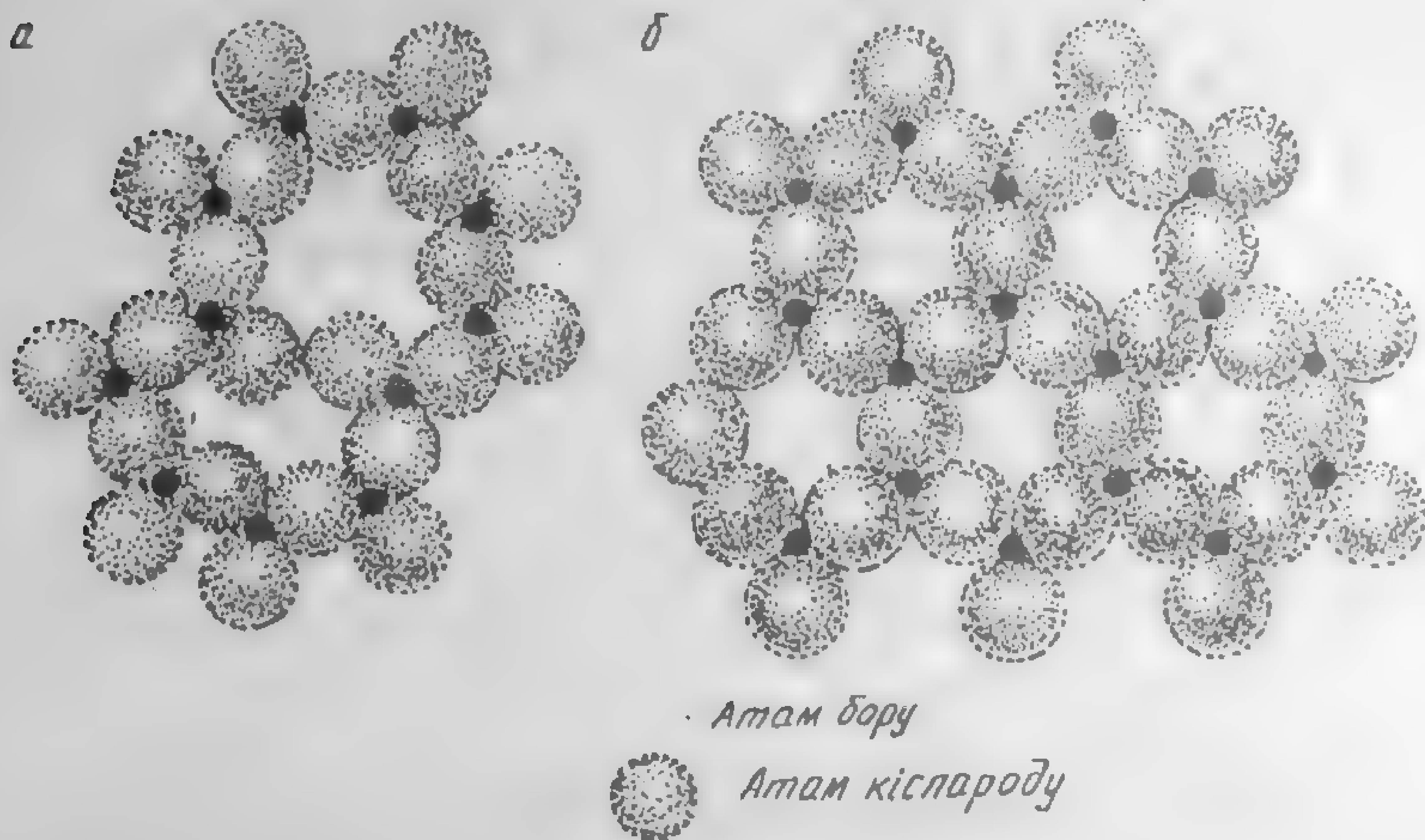
8.1. Агульныя ўласцівасці і будова цвёрдых цел

Цвёрдае цела складаецца са шчыльна ўпакаваных часцінак (атамаў, малекул, іонаў). Паміж гэтымі часцінкамі існуюць сувязі. Яны па сваёй прыродзе электрастатычныя. Галоўныя адрозненні паміж сувязямі заключаюцца ў розным размеркаванні электронаў вакол ядраў.

Цвёрдае цела можа быць як у крышталічным, так і ў аморфным стане. Вонкавай адзнакай крышталя з'яўляецца яго правільная геаметрычная форма. Так, крышталікі каменнай солі маюць выгляд кубаў, а крышталікі кварцаў — актаэдраў. Калі крышталік раздрабіць, то ён расколецца па плоскасцях пэўных напрамкаў — плоскасцях спайнасці.

Правільнасць вонкавай формы крышталіка тлумачыцца правільнасцю яго ўнутранай будовы. Часцінкі ў крышталіках размешчаны так, што ўтвараюць крышталічную рашотку. Яны здзяйсняюць невялікія хістанні каля вузлоў крышталічнай рашоткі. Будова крышталікаў характарызуецца строгай паўтаральнасцю ва ўсіх напрамках аднаго і таго ж элемента атама, малекулы або іона. У гэтым выпадку прынята гаварыць аб існаванні *далёкага парадку* ў размяшчэнні часцінак. У аморфных цел адсутнічае характэрная для крышталікаў строгая паўтаральнасць ва ўсіх напрамках аднаго і таго ж элемента структуры. Гэтыя целы больш правільна лічыць пераахаладжанымі вадкасцямі. Трываласць іх звязана з выключна вялікай вязкасцю. Прыкладамі такіх аморфных ("бясформенных") цвёрдых цел з'яўляюцца шкло, смала, бітум, вар і многія пластыкі. Аднак для

аморфных цел характэрны бліжні парадак размеркавання часцінак. Бліжні парадак з адлегласцю памяншаецца і праз (5—10) · 10^{-10} м знікае. Розніца паміж двума відамі парадку размеркавання часцінак добра праяўляецца ў выпадку трохвокісу бору B_2O_3, які можа сустракацца як у крышталічным, так і ў аморфным выглядзе. У абодвух выпадках кожны атам бору акружаны трыма атамамі кіслароду, што ўяўляе сабою блізкі парадак (рыс. 8.1, *а*). Акрамя таго, у крышталічным B_2O_3 ёсць і далёкі парадак (рыс. 8.1, *б*).



Рыс. 8.1.

Аналогія паміж аморфным цвёрдым целам і вадкасцю заслугоўвае разгляду, паколькі дазваляе лепш зразумець уласцівасці абодвух станаў рэчыва. У адрозненне ад вадкасцей, дзе бліжні парадак мянясцца са змяненнем тэмпературы, у аморфных целах ён захоўваецца ў шырокім інтэрвале тэмператур.

Пры малых ціосках і высокіх тэмпературах малекулы аморфных цел вельмі рухомыя. З паніжэннем тэмпературы або з ростам ціску і цеплавая рухомасць памяншаецца. Яны становяцца цвёрдымі.

У адрозненне ад цвёрдага крышталічнага цела аморфнае цела знаходзіцца ў нераўнаважным стане. Яно павінна з цягам часу закрышталізавацца. Аднак у звычайных умовах час пераходу ў раўнаважны стан можа быць вельмі вялікім. Таму аморфнае цела практычна неабмежавана доўга паводзіць сябе як устойлівае цвёрдае цела.

Крышталічныя цвёрдыя целы з'яўляюцца *анізатропнымі*, г. зн. яны маюць у розных напрамках розныя ўласцівасці (за выключэннем крышталікаў кубічнай сістэмы). Напрыклад, каэфіцыент цеплавога

пашырэння, механічныя, электрычныя, аптычныя і іншыя ўласцівасці цвёрдага крышталічнага цела розныя ў розных напрамках.

Цвёрдыя ж аморфныя целы, як і вадкасці, *ізатропныя*, г. зн. іх фізічныя ўласцівасці аднолькавыя па ўсіх напрамках. На падставе вонкава правільнай будовы крышталёў у 1912 г. нямецкі фізік М.Лаўэ зрабіў адкрыццё, што пры дапамозе рэнтгенаўскіх прамянёў можна пацвердзіць заканамернае размяшчэнне часцінак, з якіх яны складаюцца. Рэнтгенаўскія прамяні даюць таксама магчымасць устанавіць, ці з'яўляюцца гэтыя драбнейшыя часцінкі атамамі, малекуламі, іонамі.

Цвёрдымі крышталічнымі целамі могуць быць мона- або полікрышталі. *Монакрышталямі* з'яўляюцца адзінкавыя крышталі, якія маюць адзіную крышталічную рашотку. Яны ўтвараюцца з вадкіх, газападобных і цвёрдых рэчываў пры пэўных тэмпературах, ціску і хімічным складзе. Для ўзнікнення і росту монакрышталёў неабходна, каб зыходная фаза была перанасычана ці пераахаладжана ў дачыненні да цвёрдай фазы, якая ўтварылася ў ёй.

Большасць цвёрдых цел складаецца з мноства дробных і беспарадкава арыентаваных крышталёў. Такія целы дробнакрышталічнай структуры называюць *полікрышталямі.* Да іх адносяцца, у прыватнасці, металы. Кожны асобны крышталь металу анізатропны, але беспарадкавая арыентацыя крышталёў адзін адносна другога прыводзіць да таго, што метал у цэлым не выяўляе анізатрапіі, г. зн. уласцівасці яго ў сярэднім па ўсіх напрамках аднолькавыя.

8.2. Класіфікацыя крышталёў па тыпу сувязяў

Сілы, якія звязваюць паміж сабой атамы, малекулы ці іоны ў цвёрдым целе амаль цалкам электрастатычнага паходжання. Роля магнітных узаемадзеянняў вельмі нязначная. Сапраўды, характарыстыкай энергіі электрастатычнага ўзаемадзеяння з'яўляецца велічыня

$$U_э \sim \frac{e^2}{a} \approx 10^{-19}\ \text{Дж}, \qquad (8.1)$$

дзе e — зарад электрона; a — міжатамная адлегласць.

Магнітная энергія, г. зн. энергія ўзаемадзеяння двух элементарных магнітных дыполяў,

$$U_м \sim \frac{\mu^2}{a^3} \approx 10^{-23}\ \text{Дж}, \qquad (8.2)$$

дзе μ — элементарны магнітны момант.

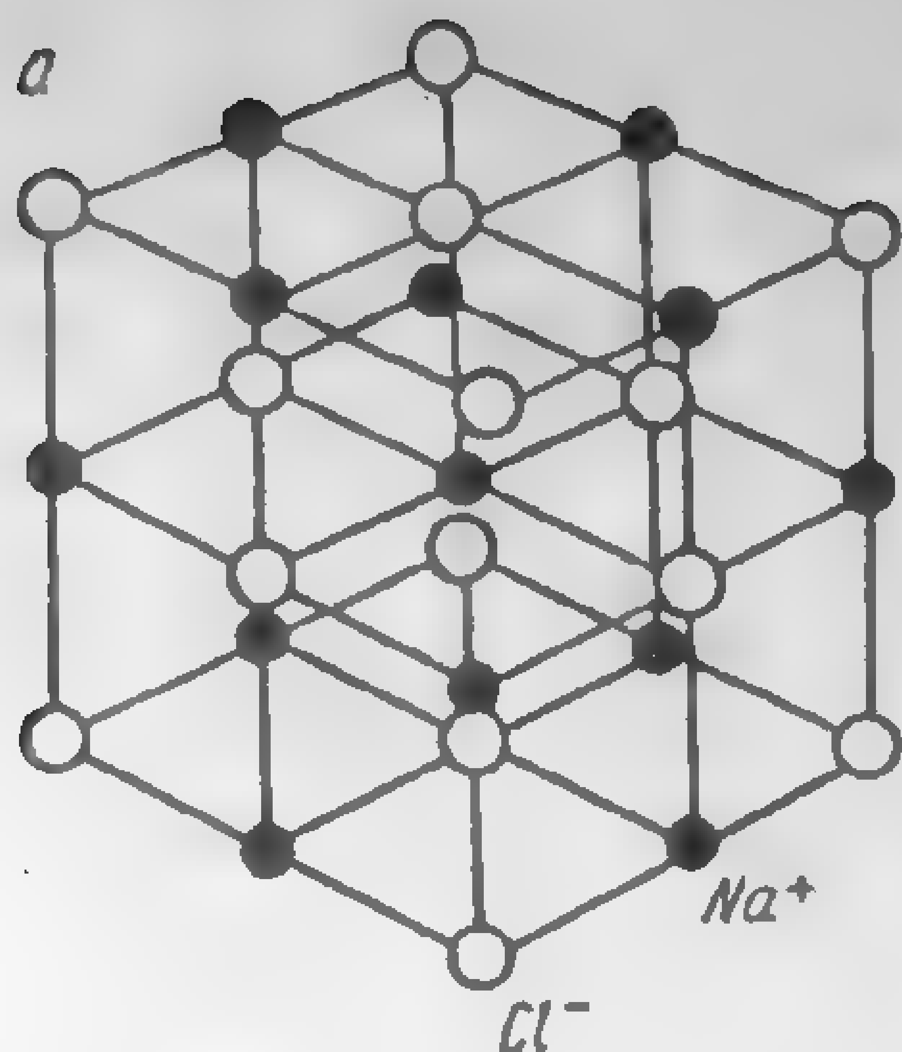
З формул (8.1) і (8.2) відаць, што роля электрастатычных узаемадзеянняў вельмі вялікая ў параўнанні з магнітнымі($U_э >> U_м$).

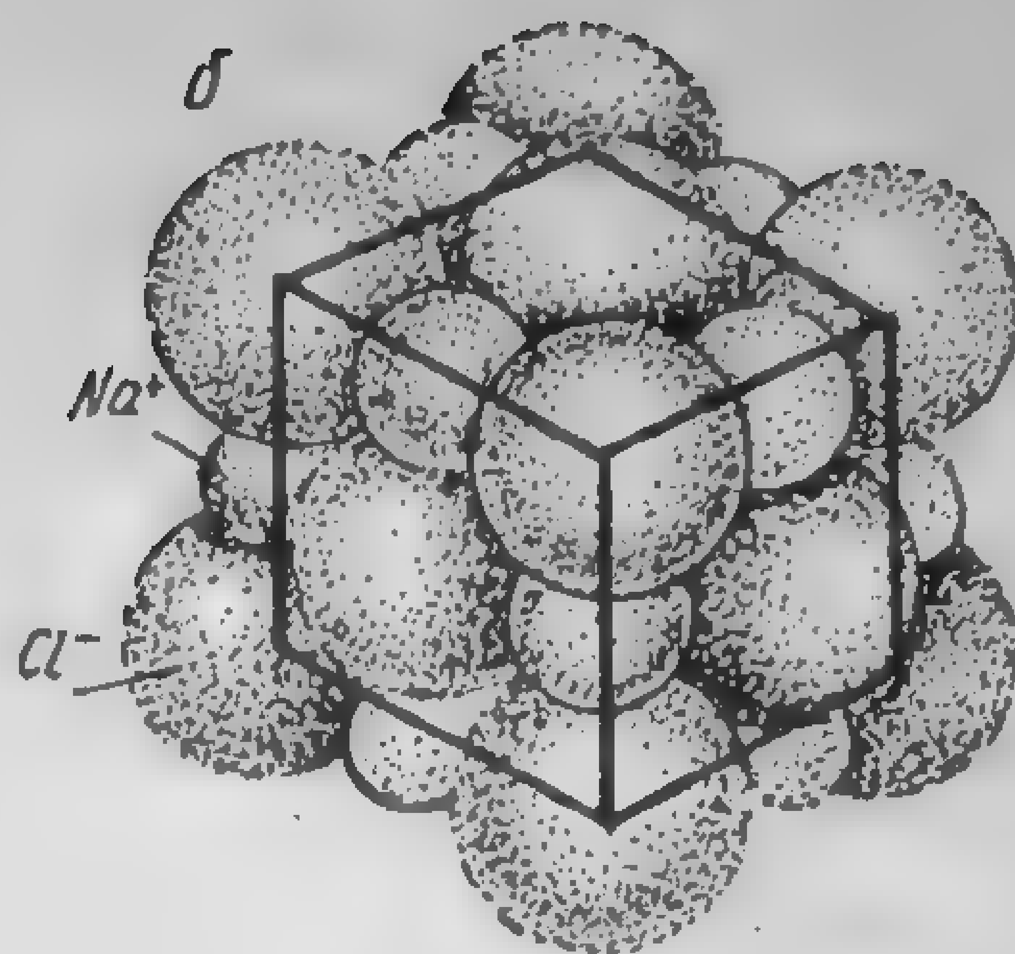
Па тыпах сувязі цвёрдыя целы дзеляць на 5 класаў: 1) іонныя; 2) атамныя (з кавалентнай сувяззю); 3) металічныя; 4) малекулярныя; 5) з вадароднымі сувязямі (табл. 8.1).

Табліца 8.1

Тып крышталя	Хімічная формула крышталя	Энергія сувязі, кДж/моль	Характэрныя ўласцівасці крышталікаў
Іонны	NaCl CsCl	750—920	Моцнае інфрачырвонае паглынанне, малая электраправоднасць пры нізкіх тэмпературах
Атамны (з кавалентнай сувяззю)	Алмаз	710—1190	Высокая цвёрдасць, слабая электраправоднасць пры нізкіх тэмпературах у чыстых узорах
Металічны	Cu, Al, Na	110—400	Высокія цеплаправоднасць і электраправоднасць
Малекулярны	CO_2, O_2, N_2	7,54	Нізкія тэмпературы плаўлення і кіпення, моцная сціскальнасць
З вадароднымі сувязямі	H_2O (лёд) HF	20	Тэндэнцыя да палімерызацыі (утварэння груп з многіх малекул); энергія сувязі паміж малекуламі большая, чым паміж аналагічнымі малекуламі без вадародных сувязяў

Іонныя сувязі ўзнікаюць, калі атамы валодаюць вельмі малымі энергіямі іанізацыі. Такія атамы лёгка губляюць электроны пры ўзаемадзеянні з іншымі атамамі, якія маюць зроднасць да электронаў. Пры гэтым утвараюцца дадатныя і адмоўныя іоны. У іонных крышталях яны злучаюцца, утвараючы крышталічную рашотку. Сілы прыцягнення паміж дадатнымі і адмоўнымі іонамі пераважаюць сілы адштурхоўвання, якія дзейнічаюць паміж аднайменна зараджанымі іонамі.

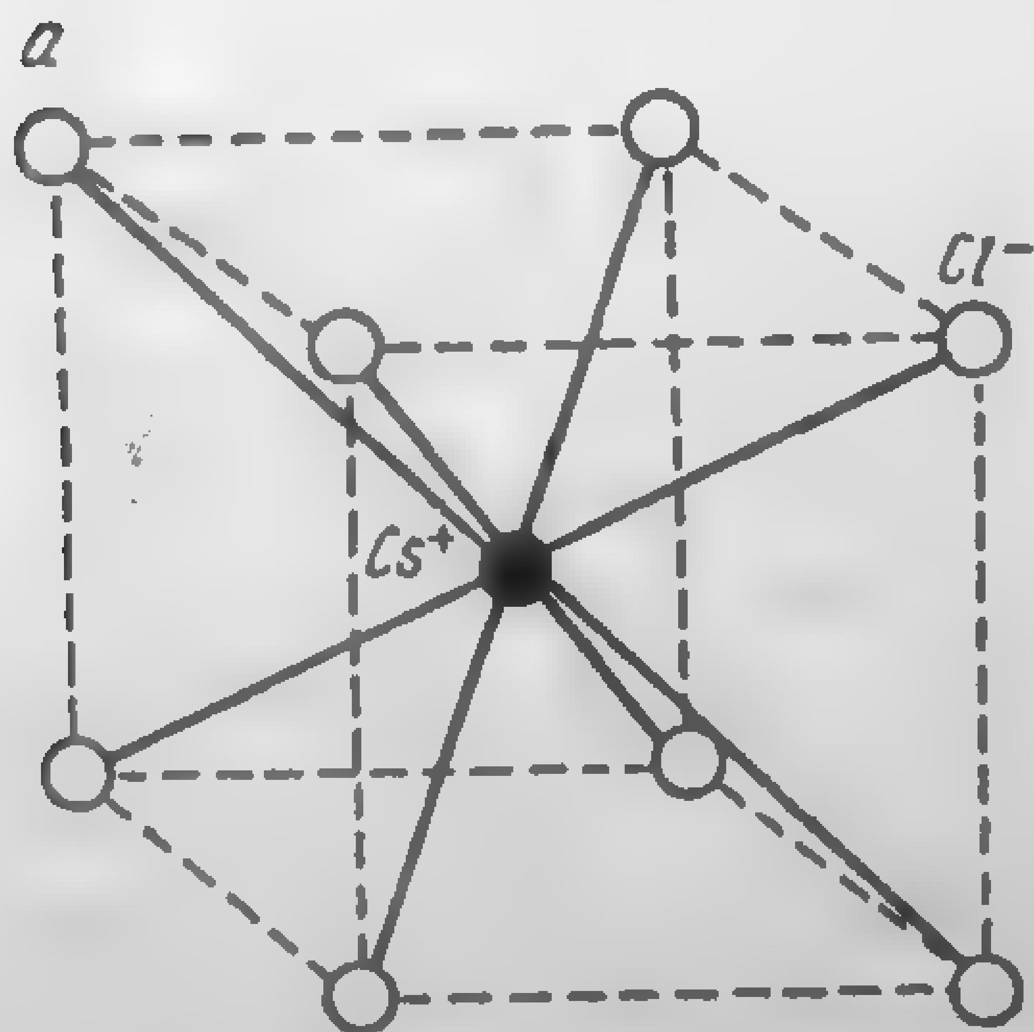


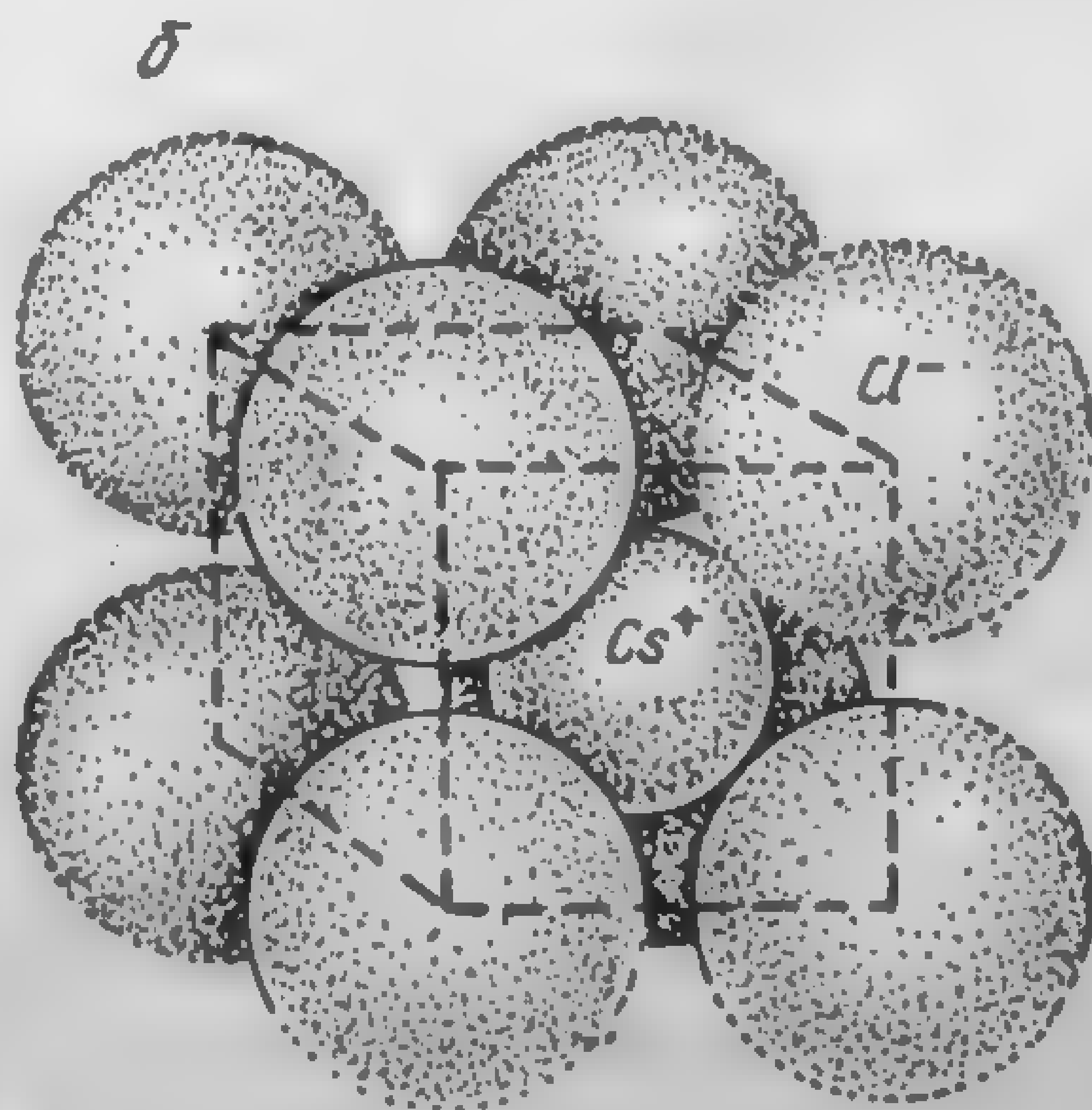


Рыс. 8.2.

Іонныя крышталі маюць два тыпа будовы. Першы тып — крышталічная рашотка (*а*) і маштабная мадэль крышталя хларыду натрыю NaCl (*б*) паказаны на рыс. 8.2. Іоны Na^+ і Cl^- размяшчаюцца па вуглах і цэнтрах граняў кубоў, прычым падрашоткі іонаў узаемна праслойваюцца. Кожны іон мае шэсць бліжэйшых суседзяў другога іона. Такая крышталічная рашотка называецца *кубічнай гранецэнтраванай*. У крышталях NaCl адлегласць паміж такімі іонамі складае $5{,}62 \cdot 10^{-10}$ м.

Другі тып будовы — крышталічная рашотка крышталіка хларыду цэзію CsCl (*а*) — і яго маштабная мадэль (*б*) прыведзены на рыс. 8.3. Кожны іон гэтага крышталя змешчаны ў цэнтры куба, па вуглах якога знаходзіцца восем суседзяў супрацьлеглага знака. Такая рашотка называецца *кубічнай аб'ёмнацэнтраванай*. У крышталях CsCl адлегласць паміж аднолькавымі іонамі роўная $4{,}11 \cdot 10^{-10}$ м.



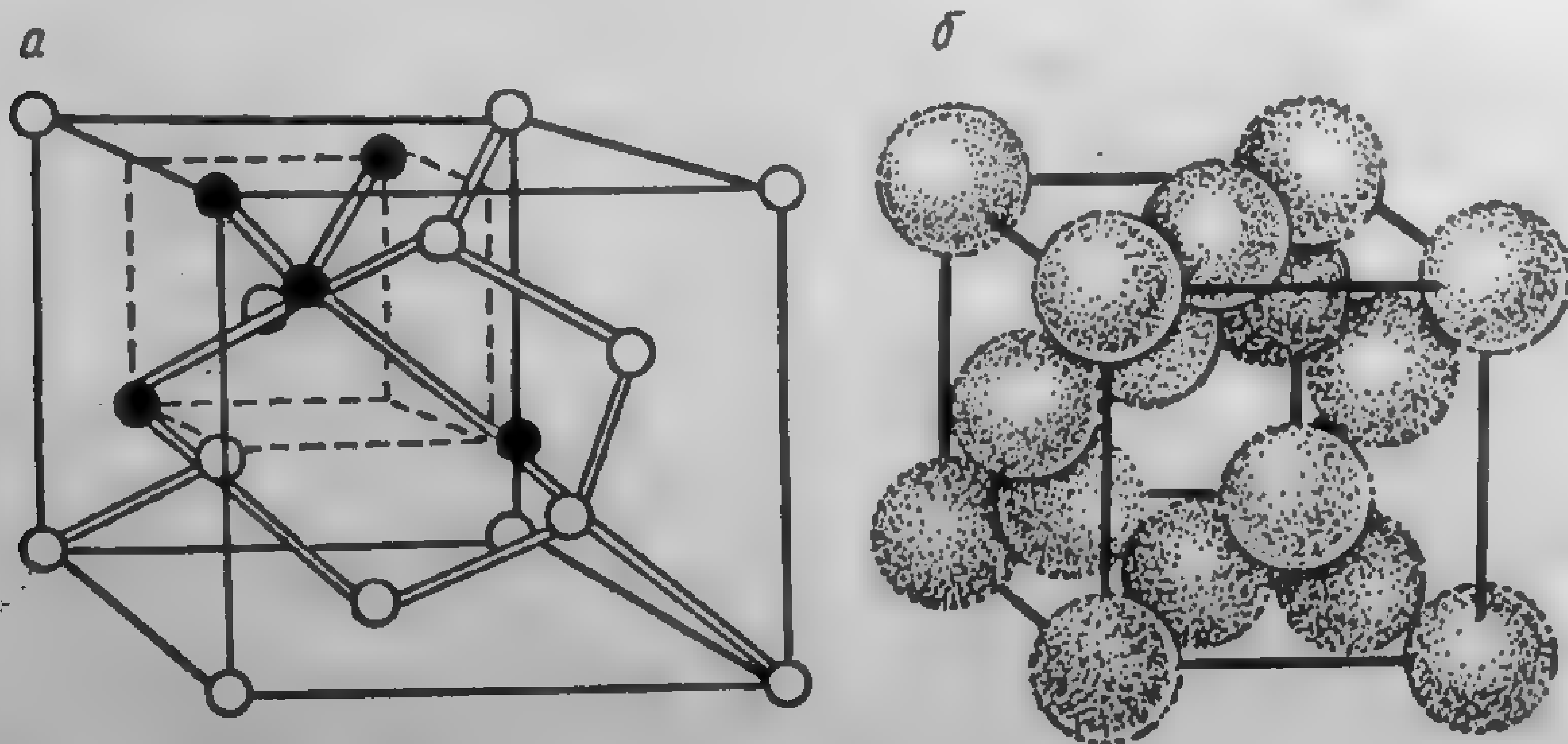


Рыс. 8.3.

Іонныя крышталі валодаюць моцным інфрачырвоным паглынаннем, малой электраправоднасцю пры нізкіх тэмпературах і добрай іоннай электраправоднасцю пры высокіх тэмпературах. Гэта абумоўлена сілай сувязі паміж іонамі, а таксама высокімі тэмпературамі плаўлення іонных крышталёў. Такія рэчывы звычайна крохкія, паколькі слізганню адных атамаў па другіх перашкаджае чарговаванне дадатных і адмоўных іонаў.

Атамныя крышталі складаюцца з атамаў, звязаных адзін з другім *кавалентнай сувяззю.* Яна ажыццяўляецца дзякуючы таму, што ў прамежках паміж суседнімі атамамі знаходзяцца агульныя электроны. Кожны атам, які ўдзельнічае ў кавалентнай сувязі, уносіць ва ўтварэнне сувязі ўклад у выглядзе электрона. Гэтыя электроны аказваюцца хутчэй агульнымі для абодвух атамаў, чым неад'емнай часткай аднаго з іх, як у выпадку іоннай сувязі. Да атамных крышталёў адносяцца, напраклад, крышталі алмазу. На рыс. 8.4 паказаны крышталічная структура (*а*) і маштабная мадэль крышталя алмазу (*б*). Тэтраэдрычная будова — гэта вынік здольнасці кожнага атама вугляроду *C* утвараць кавалентныя сувязі з чатырма іншымі атамамі. Гэтыя сувязі рэалізуюцца ў чатырох напрамках, якія ўтвараюць вугал $109^\circ\ 30'$. Даўжыня кожнай сувязі ў алмазе $1{,}54 \cdot 10^{-10}$ м. Акрамя алмазу, такімі крышталямі з'яўляюцца крэмній, германій і карбід крэмнію. Усе атамныя крышталі маюць высокую цвёрдасць (алмаз — самае цвёрдае з вядомых рэчываў) і вялікую тэмпературу плаўлення. Гэтыя ўласцівасці адлюстроўваюць трываласць кавалентных сувязяў. Атамныя крышталікі дрэнна праводзяць электрычны ток нават у расплаўленым стане.

Метал можна ўявіць як крышталічную рашотку, якая складаецца з дадатных іонаў і нібы запоўнена «газам» свабодных электронаў. Узаемадзеянне паміж гэтым газам і дадатнымі іонамі прыводзіць да



Рыс. 8.4.

з'яўлення вялікіх сіл счаплення. Прысутнасцю такіх свабодных электронаў можна растлумачыць добрую цеплаправоднасць і электраправоднасць, аптычную непразрыстасць, высокую адбівальную здольнасць (паверхневы бляск).

Атамы малекулаў, дзякуючы *металічнай сувязі*, утвараюць крышталі неабмежаваных памераў. Яе можна разглядаць як ненасычаную кавалентную сувязь. Гэтым тлумачыцца мяккасць металаў у параўнанні з іоннымі і кавалентнымі крышталямі з насычанымі сувязямі.

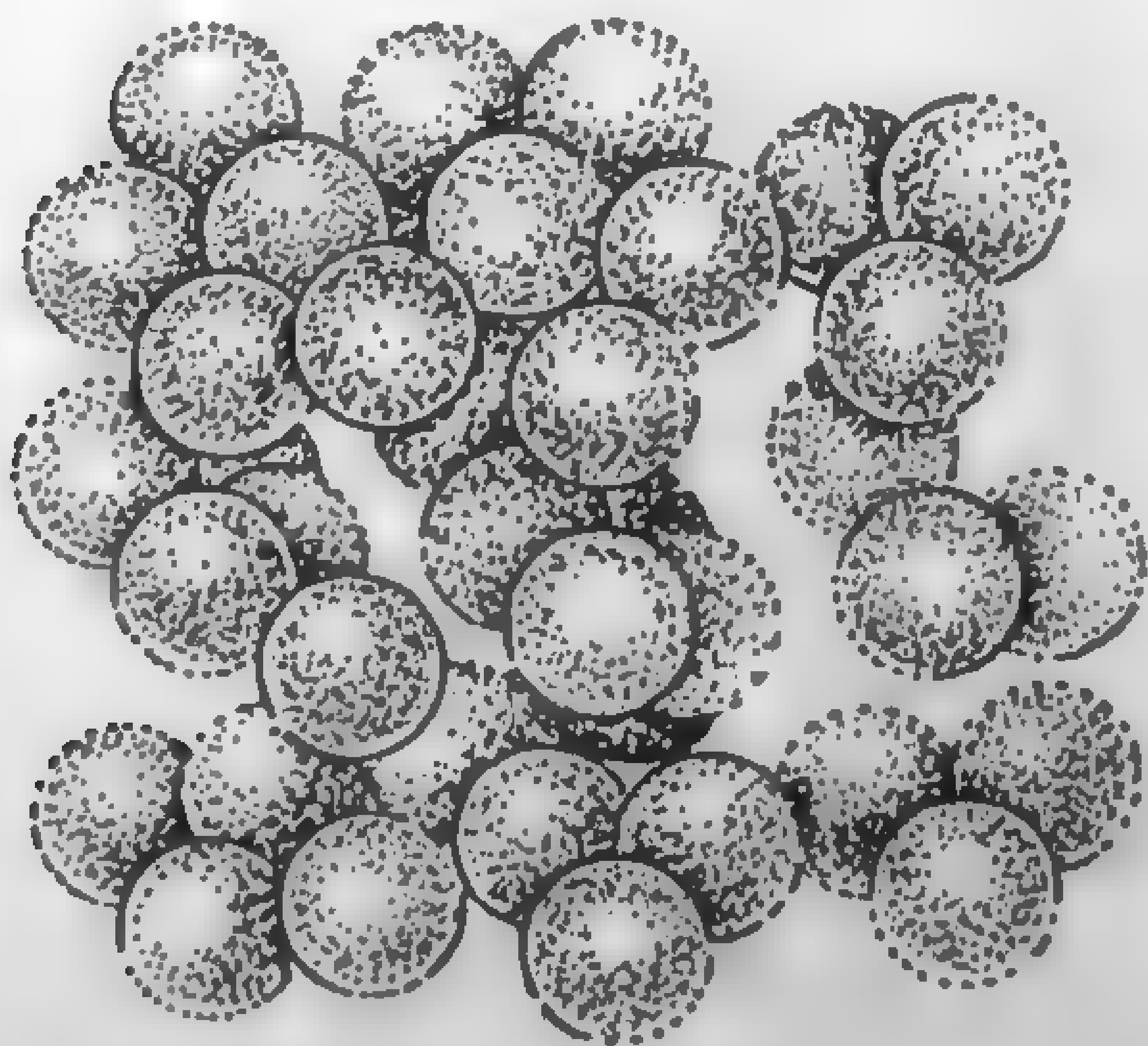
Металічная сувязь узнікае, калі прыцягненне паміж дадатнымі іонамі металу і электронным газам значна большае, чым узаемнае адштурхоўванне паміж электронамі.

У цэлым металічныя сувязі не такія трывалыя, як кавалентныя ці іонныя, хоць яны ў шмат разоў больш трывалыя за ван-дэр-ваальсавы.

Разгледзім *малекулярныя крышталі* з *ван-дэр-ваальсавай сувяззю.* Яна абумоўлена слабым кароткадзейным узаемным прыцягненнем атамаў і малекул, якое выклікаецца сіламі Ван-дэр-Ваальса. Многія малекулы маюць пастаянныя дыпольныя моманты. Прыкладам такіх крышталёў могуць быць CO_2 , O_2 , N_2 і г. д. у цвёрдым стане. Сілы Ван-дэр-Ваальса ў шмат разоў слабейшыя за сілы, якія праяўляюцца ў іонных і кавалентных сувязях. У выніку гэтага малекулярныя крышталі маюць нізкую тэмпературу плаўлення, вялікі каэфіцыент цеплавога пашырэння, малую механічную трываласць, моцна сціскаюцца і лёгка паддаюцца ўзгонцы.

У крышталіках з *вадароднымі сувязямі* атам вадароду звязаны значнымі сіламі прыцягнення адначасова з двума атамамі. Энергія такой сувязі роўная 20 кДж/моль. Вадародная сувязь з'яўляецца важнейшай формай узаемадзеяння паміж малекуламі вады.

На рыс. 8.5 паказана гексаганальнае размяшчэнне малекул лёду. Кожную малекулу H_2O акружаюць чатыры, таму крышталі лёду маюць гранічна адкрытую структуру. Гэта і з'яўляецца прычынай яго выключна малой шчыльнасці. Паколькі згусткі малекул H_2O у вадкім стане драбнейшыя і менш стабільныя, то шчыльнасць вады большая за шчыльнасць лёду. Шчыльнасць вады расце пры павелічэнні тэмпературы ад 0 да 4 °С, паколькі вялікія згусткі малекул H_2O распадаюцца на малыя, якія займаюць меншы аб'ём. Пры павелічэнні тэмпературы, пачынаючы з 4 °С, шчыльнасць вады памяншаецца.



Рыс. 8.5.

Класіфікацыя цвёрдых цел па тыпах сувязі вельмі ўмоўная. Многія целы цяжка аднесці да таго ці іншага тыпу (напрыклад, вісмут Bi, мыш'як As, сурму Sb і г. д.). У крышталях графіту маюць месца тры тыпы сувязі: кавалентная і металічная ў межах аднаго пласта і ван-дэр-ваальсава паміж пластамі. Акрамя дзвюх крышталічных форм (алмазу і графіту), вуглярод сустракаецца і ў выглядзе аморфнага цвёрдага цела, якое называецца сажай. Драўнінны вугаль і кокс таксама па сутнасці аморфны вуглярод, хоць у вугляродных зернях, з якіх яны складаюцца, часам з'яўляюцца сляды структуры графіту. Гліна, тальк і слюда — прыклады сілікатаў з двухмернай структурай.

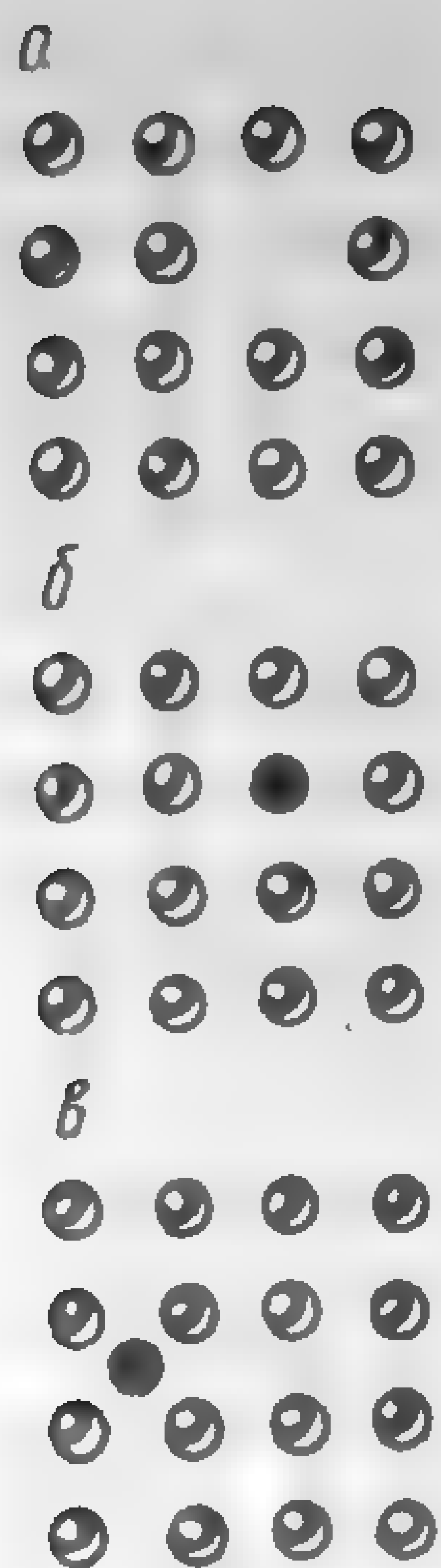
Тып сувязі характарызуе своеасаблівае для кожнага цвёрдага цела размеркаванне электронаў паміж ядрамі. Веданне тыпу сувязі, а значыць размеркавання электронаў у прасторы паміж ядрамі, дазваляе набліжана падлічыць энергію сувязі крышталіка, г. зн. энергію, неабходную для раз'яднання цвёрдага цела на атамы, малекулы ці іоны. Энергія сувязі крышталікаў вызначаецца звычайна пры пакаёвай тэмпературы. Выключэнне складаюць малекулярныя крышталікі, у якіх энергія разглядаецца пры тэмпературы плаўлення. Для іонных крышталёў тэарэтычнае і эксперыментальнае значэнні энергіі сувязі пры 0 K складаюць ~ 840 кДж/моль (напрыклад, для NaCl 765,9 кДж/моль).

8.3. Дэфекты ў крышталях

У рэальных крышталях назіраюцца парушэнні перыядычнасці рашоткі. Гэтыя парушэнні называюцца дэфектамі. Яны бываюць пунктавымі, лінейнымі (або дыслакацыі) і аб'ёмнымі. Разгледзім падрабязна пунктавыя і лінейныя дэфекты.

Пунктавыя дэфекты (элементарныя) падзяляюцца на энергетычныя, электронныя і атамныя. Да *энергетычных* дэфектаў адносяцца часавыя недасканаласці або ўзбуджаныя станы, якія выклікаюцца ўздзеяннем радыяцыі. Для *электронных* дэфектаў характэрны лішнія электроны або іх недахоп. Пры *атамных* дэфектах існуюць наступныя выпадкі: адсутнасць атамаў у вузлах крышталічнай рашоткі; наяўнасць атамаў у міжвузлавых становішчах; нерэгулярнасць іх у рашотцы ўздоўж некаторых ліній і г. д. Гэтыя дэфекты часта аказваюць значнае ўздзеянне на фізічныя ўласцівасці цвёрдага цела. Напрыклад, механічная трываласць цвёрдага цела ў вялікай ступені вызначаецца прыродай і канцэнтрацыяй дэфектаў яго структуры. Гэта вядзе да ўтварэння трох асноўных тыпаў пунктавых дэфектаў: *вакансія* (рыс. 8.6, *а*), *замяшчэнне* (рыс. 8.6, *б*) і ўкараненне (рыс. 8.6, *в*).

Дэфекты ў крышталях з'яўляюцца як у працэсе іх росту, так і ў выніку розных уздзеянняў. Любое фізічнае ўздзеянне (механічнае, радыяцыйнае, электрычнае, магнітнае і г. д.) на крышталь выклікае



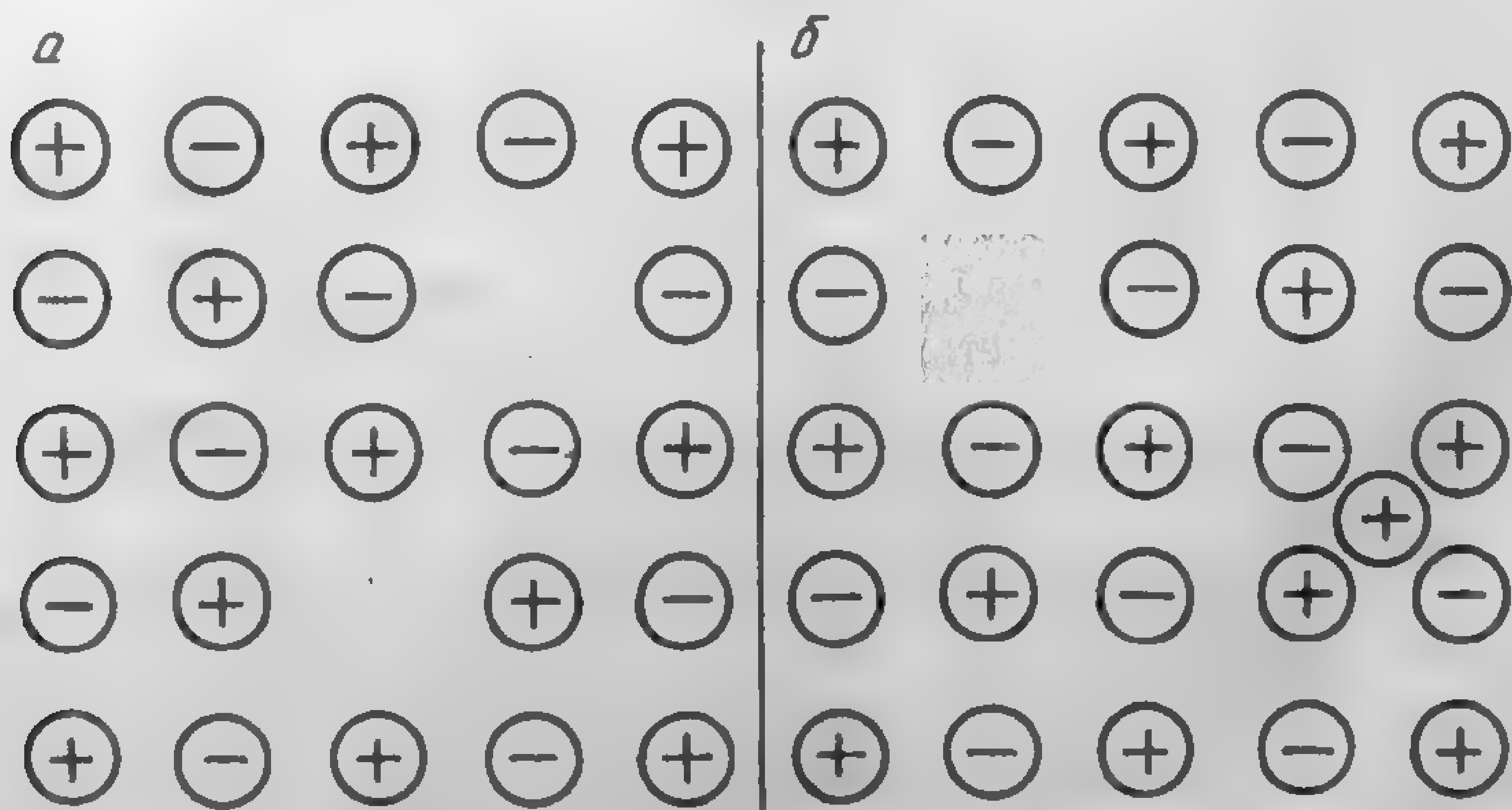
Рыс.8.6.

ўтварэнне дэфектаў. Любое хімічнае ўздзеянне таксама прыводзіць да ўзнікнення дэфектаў у выглядзе прымесных атамаў (укараненне). Яны захопліваюцца крышталём у працэсе росту або ў выніку дыфузіі. Вакансіі і міжвузельныя атамы сустракаюцца ва ўсіх крышталях. Мінімум дэфектаў мае амаль дасканалы крышталь пры абсалютным нулі. Пры значным павышэнні тэмпературы разбурасцца сувязь і павялічвасцца колькасць дэфектаў (электронныя дэфекты, свабодныя электроны, дзіркі). Паблізу тэмпературы плаўлення канцэнтрацыя такіх дэфектаў можа дасягаць 1—2 % агульнай колькасці атамаў. Флюктуацыі цеплавога руху вядуць да пераходу асобных атамаў у міжвузеллі з утварэннем вакансій. Пры гэтым парушасцца іх сувязь. Колькасць утвораных вакансій $n_в$ і міжвузельных атамаў $n_{м.в}$ у першай прыблізнасці

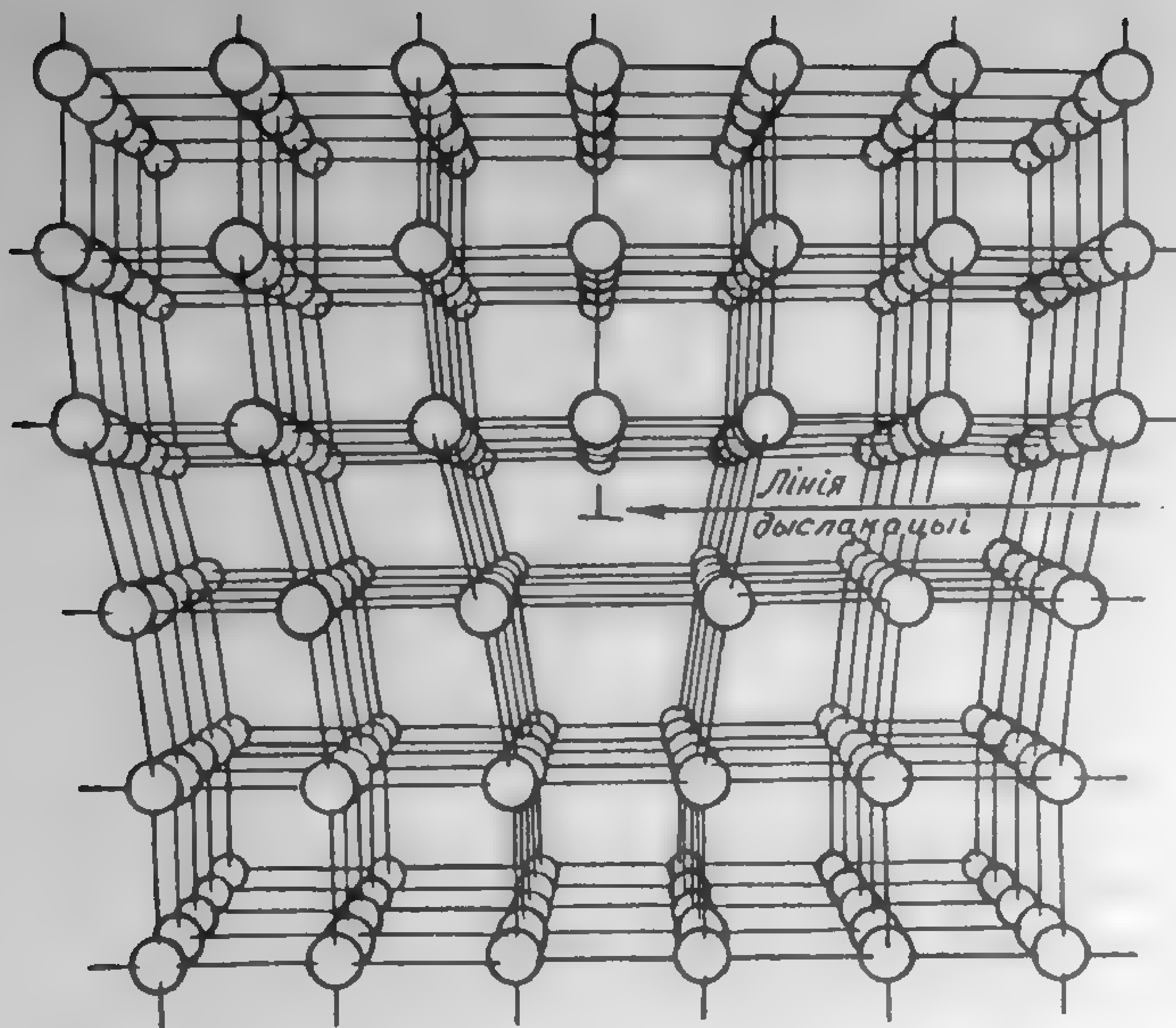
$$n_в = N \exp[-U_в/(kT)] \text{ і } n_{м.в} = AN \exp[-U_{м.в}/(kT)],$$

дзе N — агульная колькасць атамаў у крышталі; $U_в$ — энергія, якая неабходна для вырывання атама з вузла; k — пастаянная Больцмана; T — абсалютная тэмпература; A — колькасць міжвузельных станаў на атам. Вакансіі $n_в$ у цвёрдых целах сустракаюцца часцей, чым міжвузельныя атамы $n_{м.в}$, паколькі $U_в < U_{м.в}$.

У іонных цвёрдых рэчывах, калі яны з'яўляюцца электрычна нейтральнымі, прысутнічаюць пунктавыя дэфекты па Шоткі і па Фрэнкелю. У кожным крышталі пераважае той або іншы дэфект. Дэфект



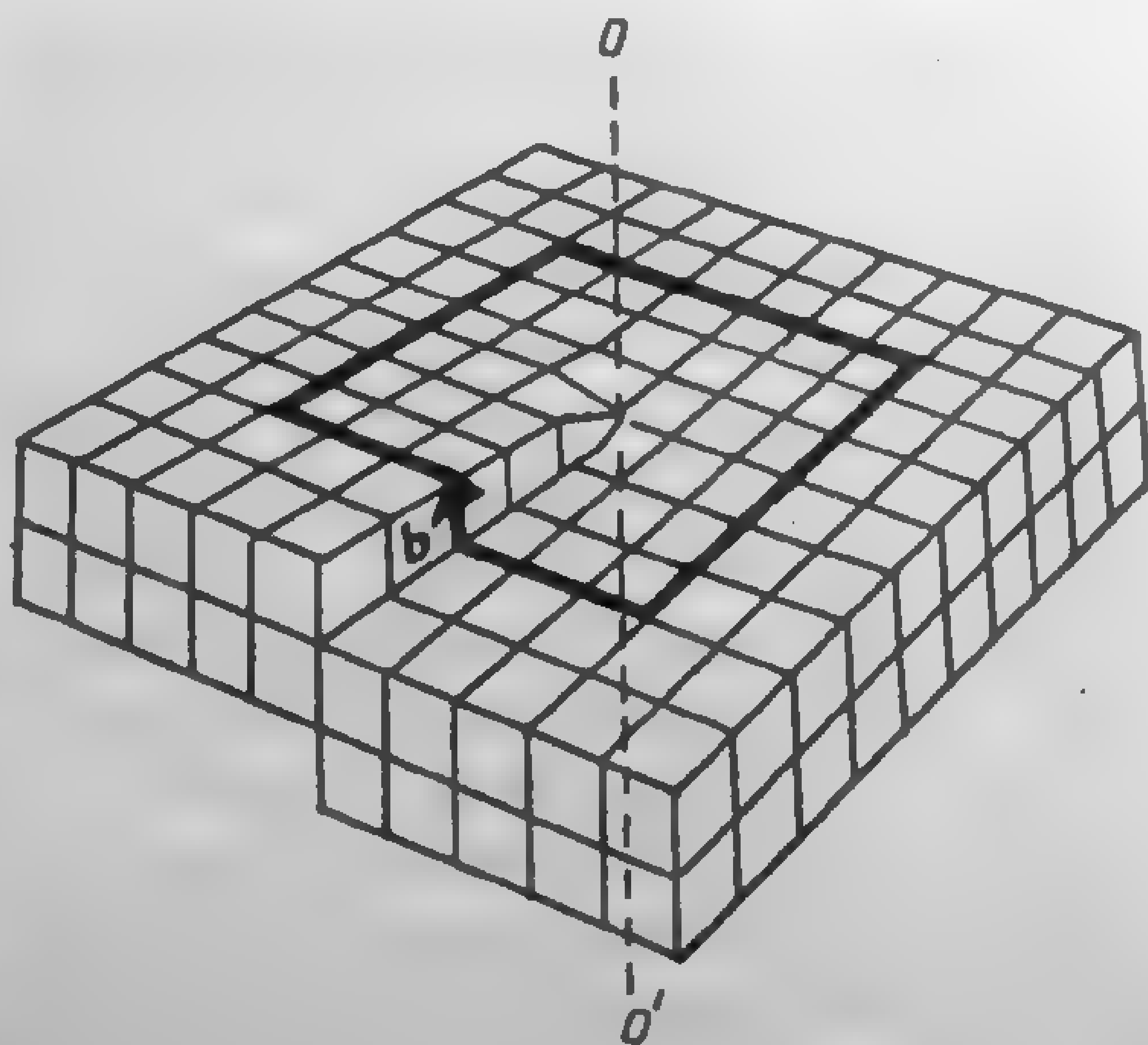
Рыс. 8.7.



Рыс. 8.8.

па Шоткі ўяўляе сабой адначасовае з'яўленне вакансій для дадатнага і адмоўнага іонаў (рыс. 8.7, *а*), а дэфект па Фрэнкелю — адначасовае з'яўленне міжвузельнага дадатнага іона і вакансіі для яго (рыс. 8.7, *б*).

Лінейныя дэфекты бываюць краявымі і вінтавымі. *Краявыя дыслакацыі* ўтвараюцца пры парушэнні правільнага чаргавання атамных плошчаў (рыс. 8.8). Калі адна з крышталаграфічных плоскасцей абрываецца ўнутры крышталіка, то край гэтай «лішняй» плоскасці ўтварае краявую дыслакацыю. На рысунку яна паказана сімвалам ⊥ . Каб зразумець утварэнне вінтавой дыслакацыі, неабходна ўявіць, што ў



Рыс. 8.9.

крышталі на некаторую глыбіню зроблены разрэз і адзін з бакоў разрэзу зрушаны адносна другога (рыс. 8.9). Атамныя слаі ўтвараюць спіраль вакол дыслакацыі, чым і тлумачыцца яе назва. Пры кожным абходзе вакол лініі дыслакацыі (што супадае з воссю вінта OO') гэтая плоскасць падымаецца ці апускаецца на адзін крок вінта. Калі з вектараў трансляцыі рашоткі скласці контур так, каб ён замыкаўся ў ідэальным крышталі, то гэты контур (тоўстая лінія), пабудаваны вакол лініі дыслакацыі ў дэфектным крышталі, акажацца разарваным. Вектар $\mathbf{b}$, які неабходна правесці для таго, каб замкнуць канцы гэтага контуру, называецца *вектарам зруху* або *вектарам Бюргерса* дадзенай дыслакацыі. Характар дыслакацыі вызначаецца велічынёй і напрамкам вектара Бюргерса. У выпадку вінтавой дыслакацыі гэты вектар накіраваны перпендыкулярна лініі дыслакацыі.

Рэальныя дыслакацыі ў крышталях звычайна ўяўляюць сабой камбінацыі краявых і вінтавых разнавіднасцей.

Дэфекты моцна ўплываюць на фізічныя ўласцівасці крышталікаў. Яны рэзка мяняюць іх пластычнасць, вязкасць, межы пругкасці і трываласці, цеплавыя, электрычныя і іншыя ўласцівасці.

Дыслакацыі адыгрываюць важную ролю пры тлумачэнні пластычнай дэфармацыі. Трываласць цвёрдых цел складае ўсяго ~ 0,1 % той трываласці, якую яны павінны былі б мець пры дасканалых крышталічных структурах.

8.4. Механічныя ўласцівасці цвёрдых цел

У раздзелах «Кінетыка», «Дынаміка» і «Механіка цвёрдага цела» разглядаліся паняцці масы матэрыяльнага пункта і масы абсалютна цвёрдага цела. На самай справе пад уплывам вонкавых сіл рэальныя цвёрдыя целы мяняюць сваю форму і аб'ём. Механічныя ўласцівасці цвёрдага цела вызначаюцца сіламі сувязі, якія дзейнічаюць паміж часцінкамі. Разнастайнасць сіл сувязі прыводзіць да разнастайнасці механічных уласцівасцей: адны цвёрдыя целы пластычныя, другія — крохкія. Звычайна металы, у якіх сілы сувязі вызначаюцца калектыўным дзеяннем электронаў праводнасці, больш пластычныя, чым дыэлектрыкі. Напрыклад, дэфармацыя медзі пры пакаёвай тэмпературы ў момант разрыву дасягае дзесяткаў працэнтаў, а каменная соль разбураецца без назіраемай дэфармацыі (крохкасць).

У пэўных межах нагрузкі ва ўсіх цвёрдых целах назіраецца лінейная залежнасць паміж сілай расцягвання або сціскання, якая прыкладзена да цела ў форме стрыжня, і даўжынёй цела Δl. Велічыня Δl залежыць ад памераў стрыжня, матэрыялу, з якога ён зроблены, і значэння сілы. Паводле закону Гука,

$$\frac{E}{S} = E\frac{\Delta l}{l}$$

або

$$\sigma = E\varepsilon, \qquad (8.3)$$

дзе F — сіла; S — плошча папярочнага сячэння стрыжня; E — модуль пругкасці (модуль Юнга); l — пачатковая даўжыня стрыжня; Δl — абсалютнае павелічэнне (пакарочанне) даўжыні стрыжня пад дзеяннем вонкавай сілы; $\sigma = F/S$ — нармальнае напружанне; $\varepsilon = \Delta l/l$ — адноснае падаўжэнне (пакарачэнне).

З формулы (8.3) вынікае, што напружанне прапарцыйнае адноснаму падаўжэнню. Модуль Юнга роўны стасунку прыкладзенага напружання да выкліканага ім адноснага падаўжэння: $E = \sigma/\varepsilon$. У гэтых умовах дэфармацыя называецца *пругкай*. Для ідэальнага крышталя вобласць пругкай дэфармацыі павінна была б распаўсюджвацца аж да разбурэння, прычым мяжа трываласці $\sigma_{тр}$ павінна была б адпавядаць сілам сувязі паміж атамамі. Аднак пры вялікіх нагрузках рэакцыя цвёрдага цела істотна залежыць ад дэфектнасці ўзору. Разбурэнне цвёрдага цела пачынаецца ў найбольш слабых месцах. На рыс. 8.10 прыведзены графік залежнасці адноснага падаўжэння ад напружання. Дэфармацыя застаецца пругкай да напружання σ_0 (адрэзак OA). Калі $\sigma > \sigma_0$, закон Гука не выконваецца. Пасля зняцця напружання $\sigma_ц$ дэфармацыя будзе памяншацца па прамой BB'. Напружанне $\sigma_ц$, якое адпавядае пункту B, называецца *лімітам цякучасці*. За мяжой цякучасці дэфармацыя павялічваецца пры пастаянным напружанні. У канцы вобласці цякучасці назіраецца некаторае паляпшэнне трываласці ў пункце C. Пры далейшай дэфармацыі настае разбурэнне матэрыялу. У табл. 8.2 прыведзены механічныя характарыстыкі ідэальных і рэальных крышталёў.

Рыс. 8.10.

Залежнасць механічных уласцівасцей цвёрдых цел ад стану крышталя дазваляе кіраваць механічнымі ўласцівасцямі шляхам іх апрацоўкі. Напрыклад, спецыяльна апрацаваная сталь вытрымлівае нагрузкі ад 3 да 5 ГПа, а звычайная сталь таго ж хімічнага складу — не больш за (400—500) МПа.

Табліца 8.2

Крышталі	Мяжа трываласці, МПа	Пругкая дэфармацыя, %	Пластычная дэфармацыя, %
Ідэальныя	$(1{,}5—2)\cdot 10^4$	1—15	0
Рэальныя (металы)	1—10	10^{-2}	10—100

Пругкія ўласцівасці ізатропных цел (у прыватнасці, полікрышталёў) апісваюцца дзвюма велічынямі — модулем Юнга E і каэфіцыентам Пуасона γ. Гэтыя велічыні характарызуюць рэакцыю на расцягненне (сцісканне) узору ў выглядзе аднароднага стрыжня. Для сталі і коўкага жалеза E = 206 ГПа. З умовы ўстойлівасці недэфармаванага стану вынікае, што $E > 0$, а $-1 < \gamma < 1/2$. Аднак у прыродзе не выяўлены целы з адмоўным каэфіцыентам Пуасона.

Модуль Юнга і каэфіцыент Пуасона вызначаюць хуткасць распаўсюджвання гукавых хваль у ізатропным целе:

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{E(1-\gamma)}{\rho\,(1+\gamma)(1-2\gamma)}}\ ; \quad v_{||} = \sqrt{\frac{E}{2\rho\,(1+\sigma)}}\ ,$$

дзе $v_{\perp}$ і $v_{||}$ — хуткасці распаўсюджвання папярочнай і падоўжнай гукавых хваль адпаведна; ρ — шчыльнасць цела.

Веданне сувязі паміж дэфармацыямі і напружаннямі дазваляе вырашаць канкрэтныя практычныя задачы аб размеркаванні напружанняў і дэфармацый у целах, адрозніваць іх формы (бэлькі, пласціны, абалонкі і да т. п.) пры разнастайных нагрузках (выгінанне, кручэнне).

8.5. Паняцце аб вадкіх крышталях

Рэчыва можа існаваць у чатырох станах: цвёрдым, вадкім, газападобным і плазменным. Аднак некаторыя арганічныя матэрыялы пераходзяць з цвёрдага стану ў вадкасць не адразу, а зведваюць шэраг пераходаў, якія ўключаюць новыя фазы. У іх у пэўным інтэрвале тэмператур праяўляецца анізатрапія фізічных уласцівасцей. Такія рэчывы называюць *вадкімі крышталямі* (*мезаморфнымі фазамі*, ад грэч. «мезас», што азначае «прамежкавы»). Гэтыя фазы ўзнікаюць у асноўным у тых арганічных злучэннях, малекулы якіх маюць падоўжаную палачкападобную форму. Яны ўтвараюцца не толькі пры награванні пэўных арганічных рэчываў, але і пры растварэнні некаторых злучэнняў, напрыклад, алеату калію ў сумесі вады і спірту. Разгледзім, чым адрозніваюцца вадкія крышталі ад вадкасці. У крыш-

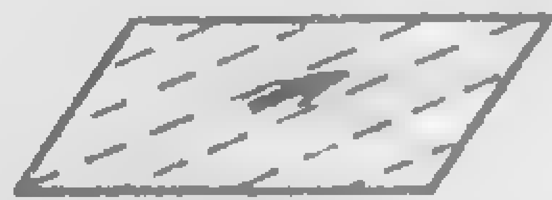
талі малекулы, атамы або іоны размяшчаюцца ў вузлах прасторавай рашоткі. У вадкасці часцінкі ў гэтым сэнсе не ўпарадкаваныя. Найбольш відавочная розніца механічных уласцівасцей крышталёў і вадкасцей заключаецца ў наступным: вадкасць лёгка цячэ. Вадкія крышталі знаходзяцца ў пэўным інтэрвале тэмператур. Напрыклад, пара-азоксіанізол валодае ўласцівасцямі вадкіх крышталёў у тэмпературным інтэрвале 114—135 °С; дыбензальбензідзін — 234—260, этылавы эфір азоксібензойнай кіслаты — 100—120 °С і г. д. Пры больш нізкіх тэмпературах рэчыва ператвараецца ў цвёрды крышталь, пры больш высокіх — у звычайную ізатропную вадкасць.

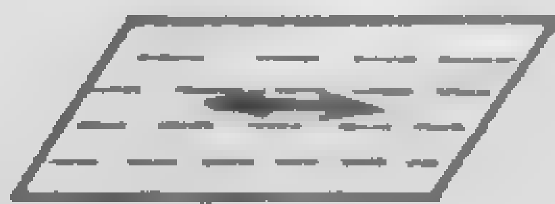
Адрозніваюць тры тыпы вадкіх крышталёў: нематычныя, халестэрычныя і смяктычныя.

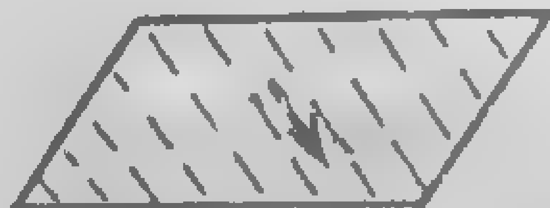
У некаторых вадкіх крышталях можна назіраць пад мікраскопам наяўнасць мікраструктур у выглядзе нітак, канцы якіх свабодныя або звязаныя са сценкай ёмістасці, у якой знаходзіцца даследуемае рэчыва. Такія рэчывы адносяцца да групы *нематычных* вадкіх крышталёў або нематыкаў (ад грэч. «нема» — нітка). Арыентацыя восей малекул у гэтых крышталях паралельная, аднак яны не ўтвараюць асобныя пласты. Доўгія восі малекул ляжаць уздоўж ліній, паралельных пэўнаму напрамку. На рыс. 8.11 схематычна паказана будова нематычнага вадкага крышталя. Цэнтры мас малекул размешчаны хаатычна. Далёкі парадак назіраецца толькі ў дачыненні да арыентацыі малекул.

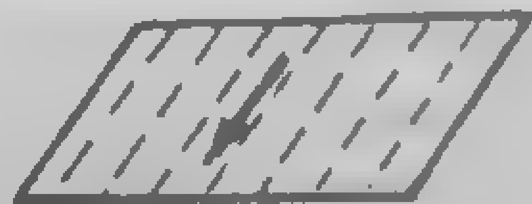
Рыс. 8.11

Другую групу вадкіх крышталёў, якія адрозніваюцца сваімі фізічнымі і перш за ўсё аптычнымі ўласцівасцямі, складаюць *халестэрычныя* вадкія крышталі — *халестэрыкі*. Да іх належаць галоўным чынам вытворныя халестэрыну. Сам халестэрын не мае мезаморфнай фазы. Будова халестэрычных вадкіх крышталёў крыху адрозніваецца ад нематычных. У халестэрычных вадкіх крышталях малекулы размешчаны ў пластах. Аднак доўгія восі малекул паралельныя плоскасці пластоў, а іх размяшчэнне ў межах пласта нагадвае нематычныя вадкія крышталі. Пласты ў халестэрычных вадкіх крышталях з'яўляюцца монамалекулярнымі (пласт таўшчынёй у адну малекулу). Монамалекулярныя пласты маюць аналагічнае размяшчэнне малекул з той розніцай, што пры пераходзе ад пласта да пласта напрамак пераважнай арыентацыі доўгіх восяў малекул паварочваецца на невялікі вугал і тым самым





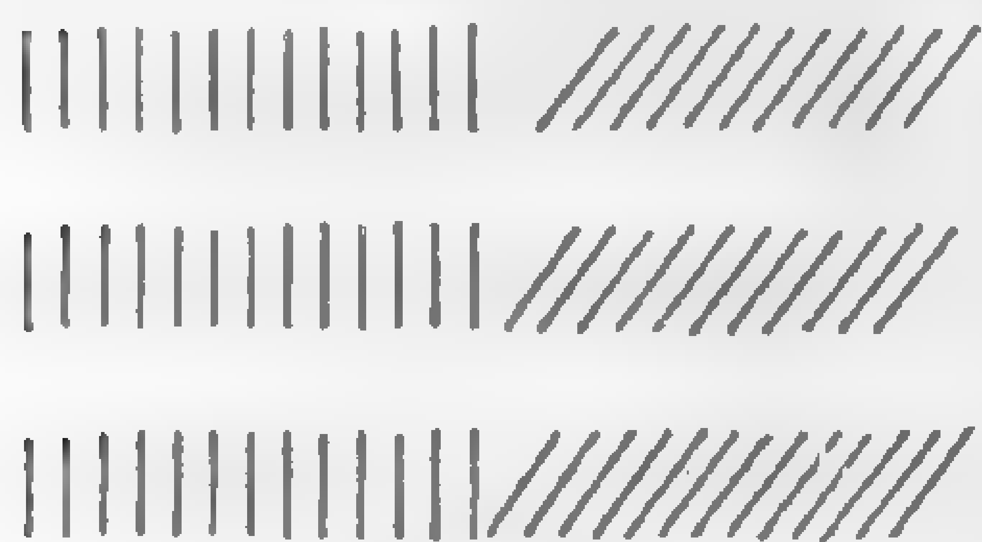




Рыс. 8.12.

апісвае спіраль. На рыс. 8.12 паказаны схематычны вiдарыс будовы халестэрычнага вадкага крышталя. Спіраль або, як яе называюць, перыядычная рашотка халестэрычнага вадкага крышталя дзіўная тым, што выразнае чаргаванне ў ёй датычыць толькі арыентацыі малекул. Паводзіны ж малекул у нематычным пласце значна больш свабодныя. Яны могуць перамяшчацца, мяняцца, г. зн. халестэрычная вадкасць можа цячы ўздоўж пластоў, але спіраль пры гэтым захоўваецца.

Трэцюю групу складаюць *смяктычныя* вадкія крышталі. Яны ўпершыню былі выяўлены ў мыле (ад грэч. «смегма» — мыла). У такіх крышталях выцягнутыя малекулы размешчаны паралельна і ўтвараюць смяктычныя монамалекулярныя пласты (рыс. 8.13). Як відаць з рысунка, гэтыя пласты ляжаць адзін над другім на аднолькавай адлегласці, яны рухомыя, лёгка перамяшчаюцца паралельна адзін аднаму. Тэмпература фазавага пераходу ў мезаморфны стан павінна быць дастаткова высокай, каб парушыць сувязь паміж радамі, але не парушыць яе паміж малекуламі, размешчанымі на блізкай адлегласці. Калі сувязь паміж малекуламі ў асобным пласце парушана, то рэчыва ў межах пласта паводзіць сябе як двухмерная вадкасць. Па меры памяншэння тэмпературы ўпарадкаванне малекул пласта павялічваецца. Пры дастаткова нізкіх тэмпературах назіраецца ўпарадкаванне не толькі малекул у пластах, але і саміх пластоў. Пры далейшым паніжэнні тэмпературы вадкасць у мезаморфнай фазе можа ператварыцца ў цвёрдае крышталічнае цела.



Рыс. 8.13.

Існуе некалькі тыпаў смяктычных вадкіх крышталёў, але ўсе яны маюць агульную рысу — наяўнасць смяктычных плоскасцей (пластоў). Такім чынам, мы бачым, што ў напрамку, перпендыкулярным плоскасці пластоў, ёсць упарадкаванасць, як і ў цвёрдым крышталі. Таму смяктычныя вадкія крышталі можна называць цвёрдымі крышталямі ў адным напрамку. Калі параўнаць смяктычныя, нематычныя і халестэрычныя вадкія крышталі, то самая большая ўпарадкаванасць назіраецца ў смяктычных крышталях. Таму не дзіўна, што смяктычная фаза па тэмпературнай шкале суседнічае з цвёрдым крышталём.

Вадкія крышталі па ступені малекулярнай упарадкаванасці займаюць прамежкавае становішча паміж цвёрдымі крышталямі і ізатропнымі вадкасцямі. Смяктычная фаза мае больш высокую ступень парадку ў параўнанні з нематычнай. Гэта, відаць, тлумачыцца тым, што размеркаванне цэнтраў малекулярнага ўзаемадзеяння ў малекулах нематычных вадкіх крышталёў больш раўнамернае па іх даўжыні.

Адно і тое ж рэчыва можа пачаргова знаходзіцца ў дзвюх мезаморфных фазах. Пры гэтых тэмпературны інтэрвал смяктычнага стану

ляжыць ніжэй за інтэрвал нематычнай фазы. Фазавыя пераходы ў вадкіх крышталях заўсёды адбываюцца ў пэўным парадку: 1) цвёрдакрышталічная фаза ⇄ смяктычная ⇄ нематычная ⇄ ізатропна-вадкая; 2) цвёрдакрышталічная ⇄ смяктычная ⇄ ізатропна-вадкая. У пунктах пераходу мае месца скачкападобнае змяненне ступені ўпарадкаванасці і адбываецца фазавы пераход першага роду.

Разгледзім некаторыя агульныя ўласцівасці вадкіх крышталёў. Па-першае, усе тыпы гэтых крышталёў валодаюць двайным праменепраламленнем святла. Пры дапамозе двухпраменепраламлення можна ідэнтыфікаваць мезаморфны стан. Па-другое, для халестэрычных вадкіх крышталёў характэрна вярчэнне плоскасці палярызацыі. Такую ўласцівасць праяўляюць некаторыя цвёрдыя крышталі і растворы аптычна актыўных рэчываў (напрыклад, цукры). Па-трэцяе, наяўнасць у вадкіх крышталях далёкага парадку ў арыентацыі малекул выклікае анізатрапію электрычных і магнітных уласцівасцей, у адрозненне ад цвёрдых цел сілы міжмалекулярнага ўзаемадзеяння тут значна слабейшыя. Па-чацвёртае, змяненне структуры вадкіх крышталёў залежыць ад нязначных тэмпературных хістанняў або механічных уздзеянняў на іх. Пры гэтым адбываецца змяненне іх аптычных уласцівасцей (змяненне ступені прапускання і адбіцця святла, кругавога дыхраізму, двухпраменепраламлення, аптычнай актыўнасці і афарбоўкі).

Такім чынам, трэба адзначыць, што характэрнай асаблівасцю рэчываў, якія знаходзяцца ў вадка-крышталічным стане, з'яўляецца тое, што ў пэўным інтэрвале тэмператур для іх адначасова характэрны і ўласцівасці вадкасцей (вялікая цякучасць, здольнасць знаходзіцца ў кроплепадобным стане, зліццё кропель пры судакрананні і інш.) і цвёрдых крышталічных цел (анізатрапія). Многія фізічныя ўласцівасці вадкіх крышталёў лёгка паддаюцца кіраванню, асабліва гэта датычыць халестэрычных крышталёў. Таму яны шырока выкарыстоўваюцца ў розных галінах тэхнікі, біялогіі, медыцыны і г. д.

8.6. Цеплавое пашырэнне цвёрдых цел

Цвёрдыя целы, як вядома, пры награванні пашыраюцца. Колькасна цеплавое пашырэнне апісваецца формулай

$$l = l_0(1 + \alpha \Delta T),$$

дзе l — лінейныя памеры цела ў залежным напрамку пры тэмпературы T; l_0 — тыя ж памеры пры тэмпературы, прынятай за пачатак адліку; ΔT — розніца тэмператур; α — каэфіцыент лінейнага пашырэння.

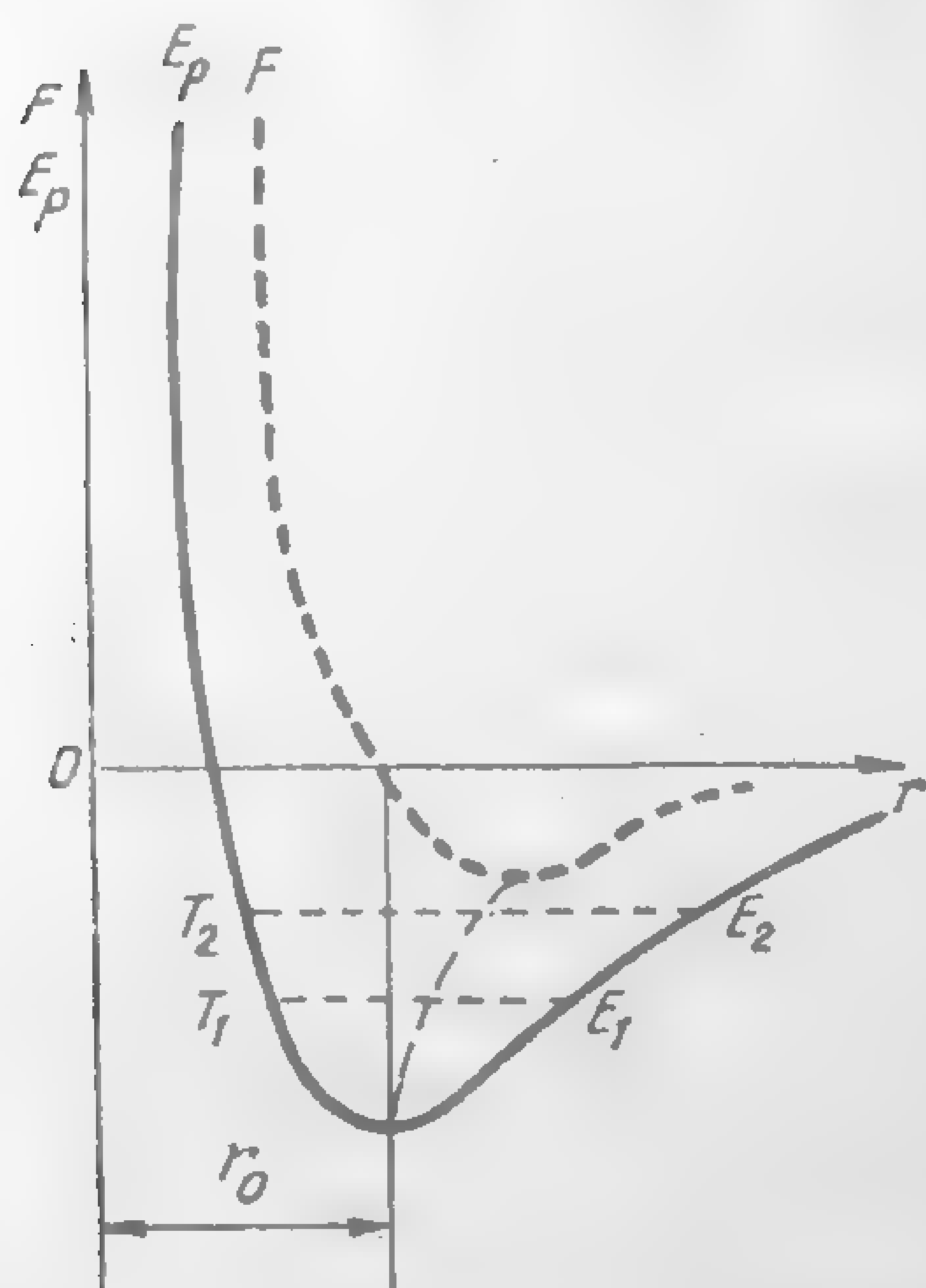
Калі цела з'яўляецца полікрышталём, то аналагічная формула справядлівая для аб'ёмнага пашырэння цела

$$V = V_0(1 + \beta \Delta T),$$

дзе $\beta = 3\alpha$ — каэфіцыент аб'ёмнага пашырэння.

Прычыну цеплавога пашырэння цвёрдых цел натуральна шукаць у цеплавым руху іх атамаў. Павышэнне тэмпературы прыводзіць да павелічэння энергіі цеплавога руху, г. зн. цеплавых хістанняў атамаў у рашотцы цвёрдага цела. Пры гэтым, згодна з класічнымі ўяўленнямі, узрастае амплітуда цеплавых хістанняў. Аднак гэта не можа вытлумачыць з'яву цеплавога пашырэння цвёрдых цел.

Неабходна прыняць пад увагу характар сіл, якія дзейнічаюць паміж атамамі. Яны абумоўліваюць хістанні атамаў каля становішча раўнавагі. Калі б усе гэтыя сілы былі квазіпругкімі, г. зн. прапарцыйнымі змяшчэнню атамаў са становішча раўнавагі, то цеплавой раўнавагі не было б. У сапраўднасці гэтыя сілы ангарманічныя. Гэта і абумоўлівае цеплавое пашырэнне. Разгледзім змяненне крывой патэнцыяльнай энергіі E_p у залежнасці ад адлегласці r паміж часцінкамі (атамамі, малекуламі або іонамі) у цвёрдым целе і параўнаем яе з крывой сілы ўзаемадзеяння дзвюх часцінак F (рыс. 8.14). У выпадку раўнавагі (адлегласць r_0) сілы прыцягнення і сілы адштурхоўвання роўныя паміж сабой. Стан часцінкі (або цэнтр хістанняў) адпавядае мінімуму патэнцыяльнай энергіі. Крывая $E_p(r)$ асіметрычная адносна мінімуму. Па гэтай прычыне хістанні часцінак у вузлах крышталічнай рашоткі будуць мець ангарманічны характар. Пры пэўнай тэмпературы T_1 часцінкі валодаюць пэўнай энергіяй E_1. Пры тэмпературы T_2 ($T_2 > T_1$) будзе ўзрастаць энергія E_2. Пункт, які дзеліць папалам кожную з гэтых прамых, вызначае адпаведны стан раўнавагі. Пры павелічэнні энергіі хістальнага атама становішча цэнтра хістанняў змяшчаецца ўправа (штрыхавая лінія). Такім чынам, пры награванні ўзрастае адлегласць паміж цэнтрамі хістанняў атамаў, г. зн. паміж вузламі рашоткі, што і прыводзіць да цеплавога пашырэння цвёрдых цел.



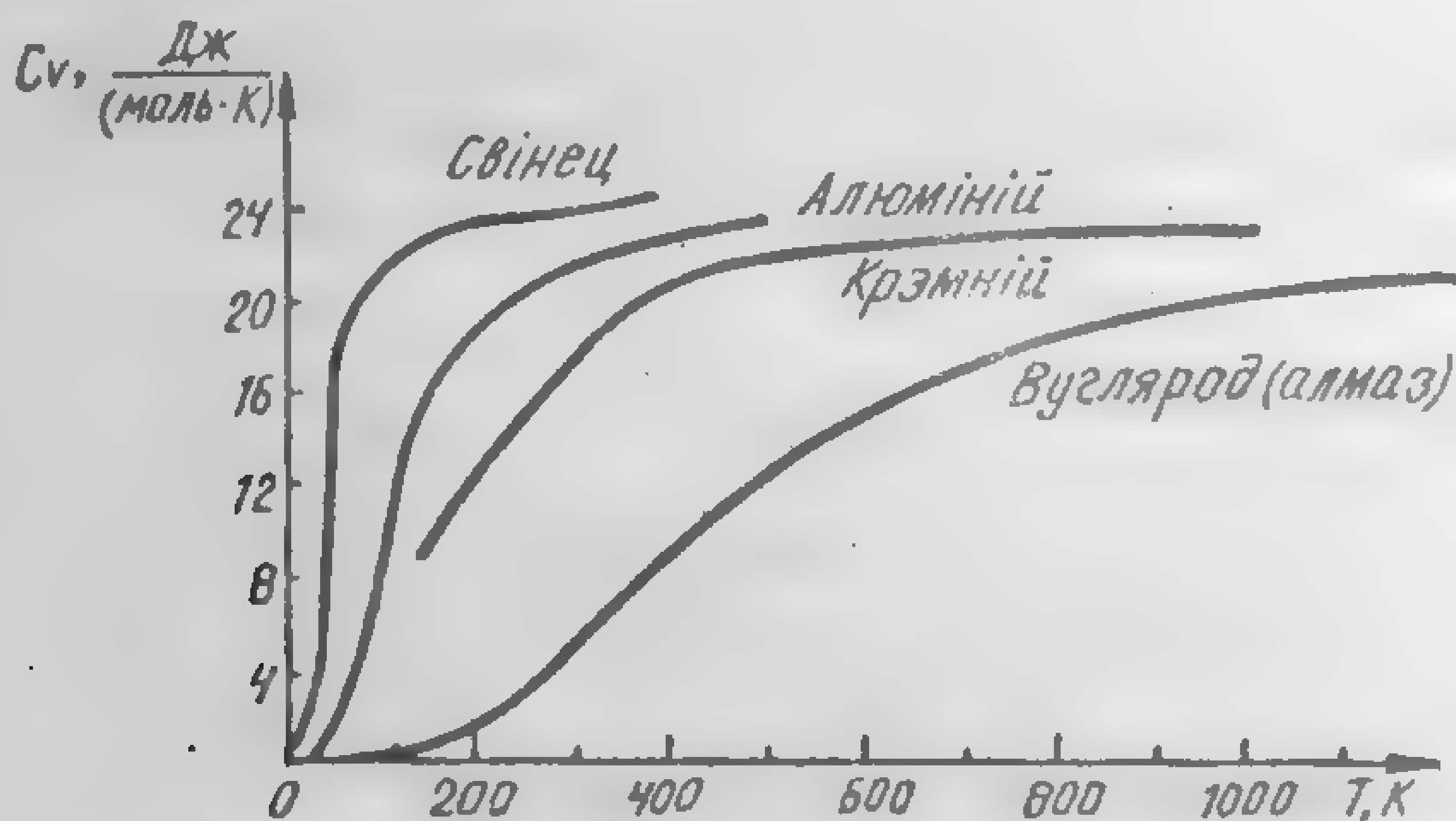
Рыс. 8.14.

8.7. Цеплаёмістасць цвёрдых цел

Праблема цеплаёмістасці цвёрдых цел знаходзіцца ў цеснай сувязі з многімі іншымі асноўнымі пытаннямі дынамікі крышталічнай рашоткі. Задоўга да з'яўлення кінетычнай тэорыі французскія фізікі П. Дзюлонг і А. Пці эксперыментальна ўстанавілі, што атамная цеплаёмістасць аднаатамных крышталёў пры пакаёвай тэмпературы вельмі блізкая да значэння

$$C_V = 25\ \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

і мала мяняецца з павышэннем тэмпературы. Пазней было ўстаноўлена, што цеплаёмістасць пры нізкіх тэмпературах, блізкіх да абсалютнага нуля, рэзка мяняецца: яна прама прапарцыйная T^3 для дыэлектрычных крышталёў і T для металаў. На рыс. 8.15 прыведзены эксперыментальныя тэмпературныя залежнасці цеплаёмістасці свінцу, алюмінію, крэмнію і вугляроду (алмазу).



Рыс. 8.15.

Для тлумачэння вынікаў эксперыментаў па вывучэнні тэмпературных уласцівасцей цеплаёмістасці цвёрдых цел было прапанавана некалькі мадэляў. Разгледзім класічную тэорыю цеплаёмістасці цвёрдых цел.

Паводле класічнай малекулярна-кінетычнай тэорыі будовы цвёрдых цел, аднаатамны крышталь можна ўявіць як сукупнасць атамаў, якія хістаюцца ў вузлах крышталічных рашотак пад уплывам квазіпругкіх сіл. На кожную ступень свабоды атама, які знаходзіцца ў вузле крышталічнай рашоткі, прыходзіцца наступная колькасць энергіі: кінетычнай $kT/2$; патэнцыяльнай $kT/2$. У цэлым на адну ступень свабоды прыпадае энергія, роўная kT. Кожны атам валодае трыма

ступенямі свабоды. Сярэдняя ўнутраная энергія такога атама складае $3kT$. Памножым гэтую велічыню на колькасць часцінак у 1 моль цвёрдага цела, г. зн. на пастаянную Авагадра і знойдзем малярную ўнутраную энергію U_m цвёрдага цела пры тэмпературы T:

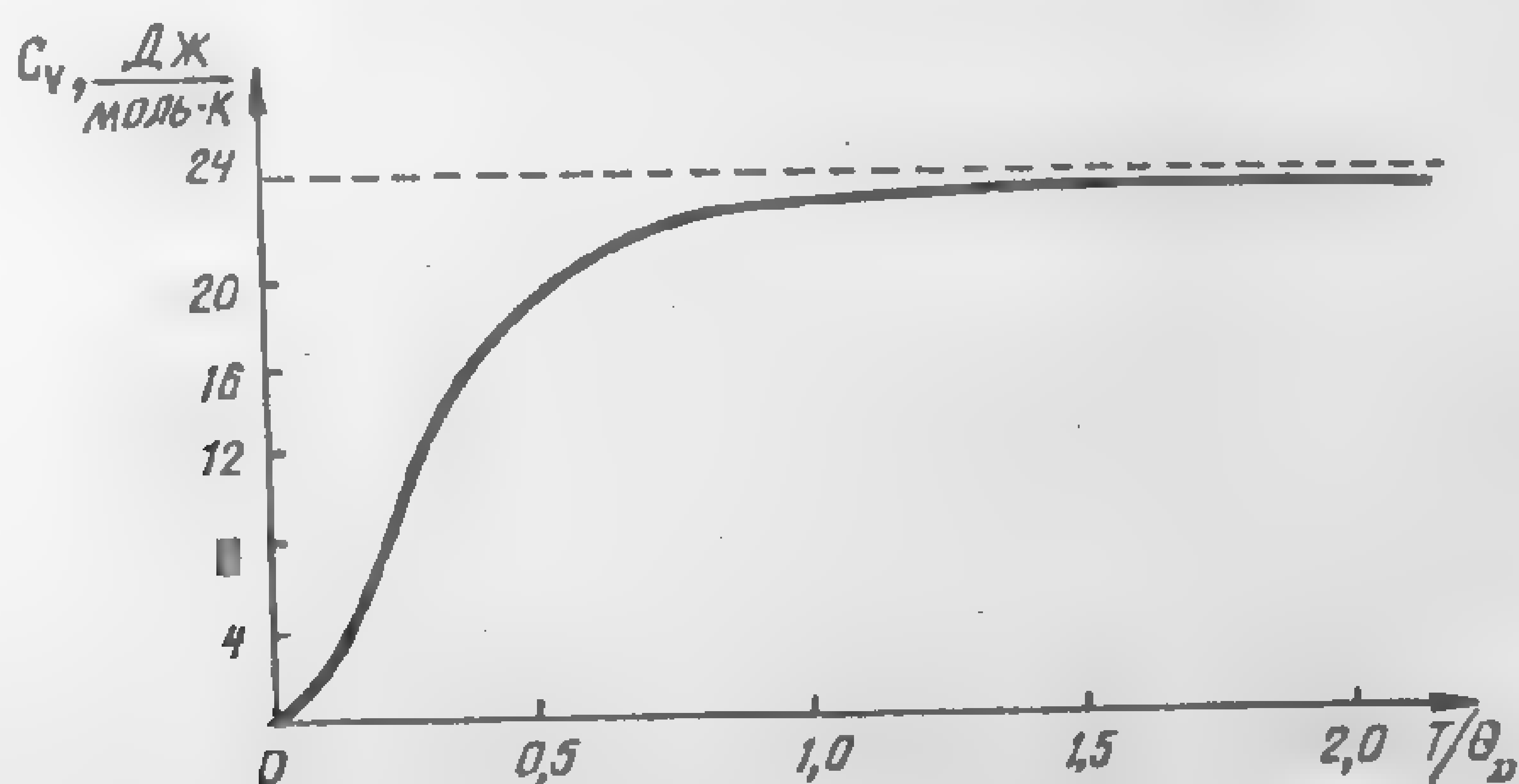
$$U_m = N_A 3kT = 3RT, \tag{8.4}$$

дзе R — малярная газавая пастаянная.

Малярная цеплаёмістасць пры пастаянным аб'ёме $C_V = (\partial U_m / \partial T)_V$. Тады з формулы (8.4) маем

$$C_V = 3R, \tag{8.5}$$

што адпавядае закону Дзюлонга і Пці. Зазначым, што ў выпадку цвёрдых цел цеплаёмістасці пры пастаянных аб'ёме і ціску адрозніваюцца нязначна. Сапраўды, малярная цеплаёмістасць пры пастаянным ціску C_p на 3—5 % вышэй, чым C_V. Гэта тлумачыцца тым, што ў яе ўваходзіць, акрамя змянення ўнутранай энергіі, работа, звязаная з павелічэннем аб'ёму. Таму ў далейшым не будзем удакладняць, пры якіх умовах бярэцца цеплаёмістасць.



Рыс. 8.16.

Закон Дзюлонга і Пці (8.5) выконваецца для большасці цвёрдых цел пры пакаёвай тэмпературы і не выконваецца для такіх лёгкіх элементаў, як алмаз, берылій, бор, крэмній і алюміній. Гэтыя рэчывы маюць пры пакаёвай тэмпературы цеплаёмістасць, якая значна меншая, чым $3R$. З павышэннем тэмпературы малярная цеплаёмістасць набліжаецца да $3R$. Акрамя гэтага, у выпадку нізкіх тэмператур назіраюцца значныя адхіленні ад закону Дзюлонга і Пці. Пры

набліжэнні да тэмпературы абсалютнага нуля цеплаёмістасці ўсіх цвёрдых цел імкнуцца да нуля (рыс. 8.16). Такім чынам, класічная тэорыя цеплаёмістасці цвёрдых цел мае вельмі абмежаваную вобласць прымянення нават у выпадку прасцейшых атамных рашотак. Строгую тэорыю цеплаёмістасці можна пабудаваць толькі на базе квантавай механікі.

8.8. Паняцце аб квантавай цеплаёмістасці цвёрдых цел

Выкарыстанне квантавых уяўленняў дазволіла значна палепшыць тэорыю цеплаёмістасцей цвёрдых цел. Першая работа ў гэтым напрамку была выканана А. Эйнштэйнам. У аснову сваёй тэорыі А. Эйнштэйн паклаў досыць грубую мадэль цвёрдага цела. Ён прапанаваў лічыць, што атамы ў рашотцы робяць незалежныя адно ад другога пругкія хістанні. Згодна з гэтай мадэллю, цеплавыя ўласцівасці рашоткі, якая складаецца з N_Λ атамаў, можна разглядаць як уласцівасці незалежных гарманічных хістанняў ($3N_\Lambda$), якія маюць адну і тую ж уласную часціню хістанняў ν. Існаванне нулявой энергіі хістанняў было ўстаноўлена значна пазней, пасля стварэння квантавай механікі. На аснове гэтых уяўленняў выпраменьвальнае цела ўяўляе сабой набор хістальных атамаў — *асцылятараў*. Асцылятар можа знаходзіцца ў станах з энергіяй E_n, прычым

$$E_n = nh\nu , \tag{8.6}$$

дзе $n = 0, 1, 2, ...$ цэлы лік; h — пастаянная Планка; ν — часціня хістанняў асцылятара.

Колькасць асцылятараў $N(E_n)$ у розных станах вызначаецца паводле закону размеркавання Больцмана (2.73):

$$N(E_n) = N_0 \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) . \tag{8.7}$$

Выкарыстоўваючы формулу (8.7), падлічым сярэднюю энергію квантавага асцылятара:

$$< E_{\text{кв}} > = \frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty} E_n N(E_n)}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} N(E_n)} . \tag{8.8}$$

Падставім у формулу (8.8) замест E_n і $N(E_n)$ іх значэнні з выразу (8.6) і (8.7) і атрымаем

$$< E_{кв} > = \frac{h\nu}{\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1} . \quad (8.9)$$

У крышталі асцылятар трэба лічыць трохмерным.Памножым (8.9) на $3N_A$ і будзем мець форму ўнутранай энергіі 1 моль крышталіка:

$$U_m = \frac{3 N_A h\nu}{\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1} . \quad (8.10)$$

Прадыферэнцуем выраз (8.10) па тэмпературы і атрымаем формулу малярнай цеплаёмістасці крышталя:

$$C_V = \frac{dU_m}{dT} = \frac{3N_A k (\frac{h\nu}{kT})^2 \exp(\frac{h\nu}{kT})}{[\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1]^2} . \quad (8.11)$$

З улікам параметра $\theta_э = h\nu/k$ (тэмпература Эйнштэйна).
Формула (8.11) прыме выгляд

$$C_V = 3R \left(\frac{\theta_э}{T}\right)^2 \frac{\exp(\frac{\theta_э}{T})}{[\exp(\frac{\theta_э}{T}) - 1]^2} . \quad (8.12)$$

Выраз (8.12) значна лепш стасуецца з эксперыментальнымі данымі, чым формула класічнай цеплаёмістасці цвёрдых цел (8.5). У прыватнасці, пры нізкіх тэмпературах ($T \ll \theta_э$) формулу (8.12) можна запісаць у выглядзе

$$C_V = 3R \left(\frac{\theta_э}{T}\right)^2 \exp(-\frac{\theta_э}{T}) . \quad (8.13)$$

З (8.13) вынікае, што пры $T \to 0$ цеплаёмістасць C_V будзе імкнуцца да нуля па экспаненцыйным законе. У сапраўднасці цеплаёмістасць дыэлектрычных крышталёў мяняецца паблізу абсалютнага нуля не экспаненцыйна, а па законе T^3. Такім чынам, тэорыя Эйнштэйна не дае колькаснай згоды з эксперыментам.

Для малых порцый энергіі (пры нармальных умовах), калі дыскрэтнасць энергіі робіцца неістотнай, $h\nu \ll kT$. У гэтым выпадку класічная механіка і квантавая прыводзяць да аднолькавых вынікаў. Як вядома, пры $h\nu \ll kT$ $\exp(h\nu/(kT)) = 1 + h\nu/(kT)$. Падстаўляючы ў формулу (8.9) замест $\exp(h\nu/(kT))$ яго значэнне, атрымаем $< E_{кв} > = kT$. Тады з формулы (8.12) знойдзем $C_V = 3R$, г. зн. закон Дзюлонга і Пці.

Далейшае ўдасканаленне тэорыі цеплаёмістасцей крышталёў было ажыццёўлена П. Дэбаем. Ён прапанаваў разглядаць сукупнасць атамаў крышталя як пругкае асяроддзе. Гэтае асяроддзе абмежавана памерамі крышталя, у якім калектыўныя хістанні атамаў уяўляюцца суперпазіцыяй асабістых тыпаў хістанняў такога асяроддзя. Будзем лічыць, што крышталь мае форму куба з рабром L. П. Дэбай разглядаў крышталь як сістэму N_A пругка звязаных адзін з адным атамаў, што валодае $3N_A$ ступенямі свабоды. Гэта дало магчымасць атрымаць пры нізкіх тэмпературах T формулу для ўнутранай энергіі крышталя:

$$U_m = \frac{3\pi^4}{5} N_A k T^4 \theta_D^{-3} , \qquad (8.14)$$

дзе $\theta_D = h\nu_{max}/k$ — тэмпература Дэбая; ν_{max} — максімальная часціня пругкіх хістанняў атамаў у крышталі.

Прадыферэнцуем выраз (8.14) па T, атрымаем

$$C_V = \frac{12}{5}\pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 , \qquad (8.15)$$

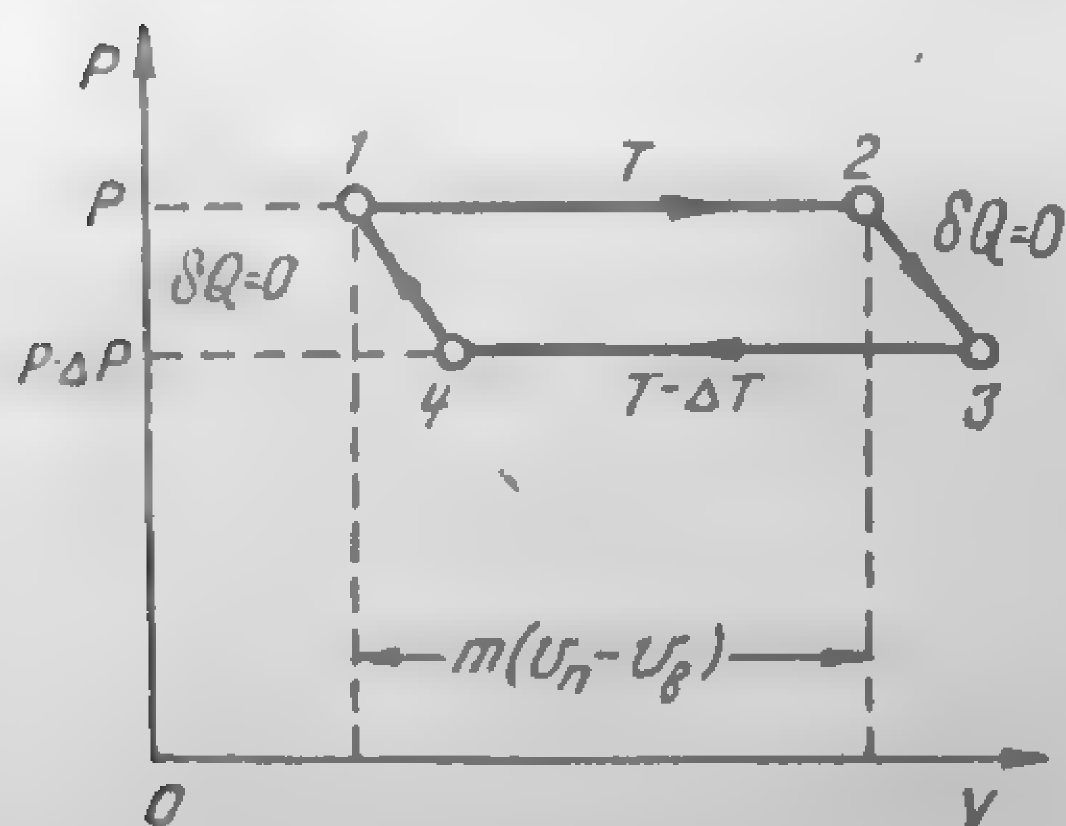
г. зн. цеплаёмістасць пры нізкіх тэмпературах у аднаатамным крышталі мяняецца прапарцыйна T^3 . Формула (8.15) добра выконваецца пры нізкіх тэмпературах. На рыс. 8.16 паказана залежнасць C_V ад T/θ_D паводле тэорыі Дэбая для ўсіх рэчываў.

9. РАЎНАВАГА ФАЗ І ФАЗАВЫЯ ПЕРАХОДЫ

Калі рэчыва пераходзіць з адной фазы ў другую, то такі пераход называецца фазавым пераходам або фазавым ператварэннем. У якасці прыкладу можна прывесці пераход газу ў вадкасць, вадкасці ў цвёрдае цела, металу з ферамагнітнага стану ў парамагнітны, са звышправоднага ў неправодны і г. д. Змяненне агрэгатнага стану рэчыва — гэта прыватны выпадак фазавага пераходу. Дзве або некалькі фаз будуць знаходзіцца ў раўнавазе, калі масы адных фаз не будуць павялічвацца за кошт другіх.

9.1. Раўнанне Клапейрона—Клаўзіуса

Разгледзім тэрмадынамічную сістэму, якая складаецца з вадкасці і насычанай пары. У гэтым выпадку малекулы бесперапынна пераходзяць з вадкасці ў пару і наадварот. Паўстае пытанне: пры якіх умовах магчыма раўнавага гэтай сістэмы? Умовай раўнавагі дзвюх фаз (вадкай і пары) з'яўляецца роўнасць іх удзельных тэрмадынамічных патэнцыялаў: $\varphi_в\ (p,\ T) = \varphi_п\ (p,\ T)$. Выкарыстоўваючы другі пачатак тэрмадынамікі, можна ўстанавіць залежнасць паміж ціскам насычанай пары, тэмпературай, цеплынёй выпарэння і змяненнем аб'ёму пры пераходзе рэчыва з вадкага ў парападобны стан.



Рыс. 9.1.

Дапусцім, што рабочае рэчыва вадкасць — насычаная пара выконвае бясконца малы абарачальны цыкл Карно. Пачатковы стан сістэмы пакажам пунктам *1* (рыс. 9.1). Правядзём пашырэнне сістэмы пры пастаяннай тэмпературы T са стану *1* у стан *2*. Пры гэтым некаторая вадкасць масай m выпарыцца і пяройдзе ў стан насы-

чанай пары пры ціску p. Такім чынам, адбудзецца ізабарна-ізатэрмічнае пашырэнне (крывая *1—2*). Для таго, каб гэтае пашырэнне праходзіла пры пастаянным ціску і пастаяннай тэмпературы, сістэма павінна паглынуць ад награвальніка цеплыню Q_1 ,якая роўная цеплыні выпарэння, г. зн.

$$Q_1 = m\lambda \,, \tag{9.1}$$

дзе λ — удзельная цеплыня пераўтварэння вадкасці.

Павелічэнне аб'ёму ΔV на ўчастку *1—2*

$$\Delta V = mV_{\text{п}} - mV_{\text{в}} = m(V_{\text{п}} - V_{\text{в}})\,; \tag{9.2}$$

дзе $V_{\text{п}}$ — удзельны аб'ём пары; $V_{\text{в}}$ — удзельны аб'ём вадкасці.

Са стану *2* сістэма адыябатна пераходзіць у стан *3* з меншай тэмпературай $T - \Delta T$ (крывая *2—3*). Са стану *3* сістэма ізабарна-ізатэрмічна сціскаецца пры тэмпературы $T - \Delta T$ да стану *4*. Пры гэтым частка пары масай m кандэнсуецца, вылучаецца цеплыня Q_2 . Яна перадаецца халадзільніку. Са стану *4* сістэма адыябатна сціскаецца да першапачатковага стану *1* (крывая *4—1*). Каэфіцыент карыснага дзеяння цыкла *1—2—3—4—1*

$$\eta_1 = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\Delta A}{Q_1}\,, \tag{9.3}$$

дзе ΔA — работа, якая выконваецца пры ізабарным працэсе. Яна, паводле формулы (3.2) з улікам выразу (9.2)

$$\Delta A = \Delta p\, \Delta V = \Delta p m\,(V_{\text{п}} - V_{\text{в}})\,. \tag{9.4}$$

Падставім у формулу (9.3) замест ΔA і Q_1 іх значэнні згодна з (9.4) і (9.1):

$$\eta_1 = \frac{\Delta p\,(V_{\text{п}} - V_{\text{в}})}{\lambda}\,. \tag{9.5}$$

З другога боку, для цыкла Карно каэфіцыент карыснага дзеяння

$$\eta_2 = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{\Delta T}{T}. \tag{9.6}$$

На падставе тэарэмы Карно (гл. § 5.5) прыраўняем правыя часткі формул (9.5) і (9.6):

$$\frac{\Delta p\,(V_\text{п} - V_\text{в})}{\lambda} = \frac{\Delta T}{T}. \tag{9.7}$$

Пераходзім да ліміту ў выразе (9.7) і атрымліваем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_\text{п} - V_\text{в})}. \tag{9.8}$$

Формула (9.8) была ўпершыню атрымана ў 1834 г. французскім інжынерам Б. Клапейронам для цыкла, у якім рабочым рэчывам была сістэма вадкасць — насычаная пара. У далейшым такую ж формулу вывеў Р. Клаўзіус на падставе другога пачатку тэрмадынамікі. Таму раўнанне носіць назву раўнання Клапейрона—Клаўзіуса. Гэтае раўнанне дазваляе знайсці тэмпературу фазавага пераходу вадкасці ў насычаную пару ў залежнасці ад ціску. З дапамогай формулы (9.8) можна таксама разлічыць удзельную (або малярную) цеплыню параўтварэння і ўдзельныя (або малярныя) аб'ёмы вадкасці і пары, якія характарызуюць рэчыва пры пераходзе вадкасці ў пару.

Рыс. 9.2.

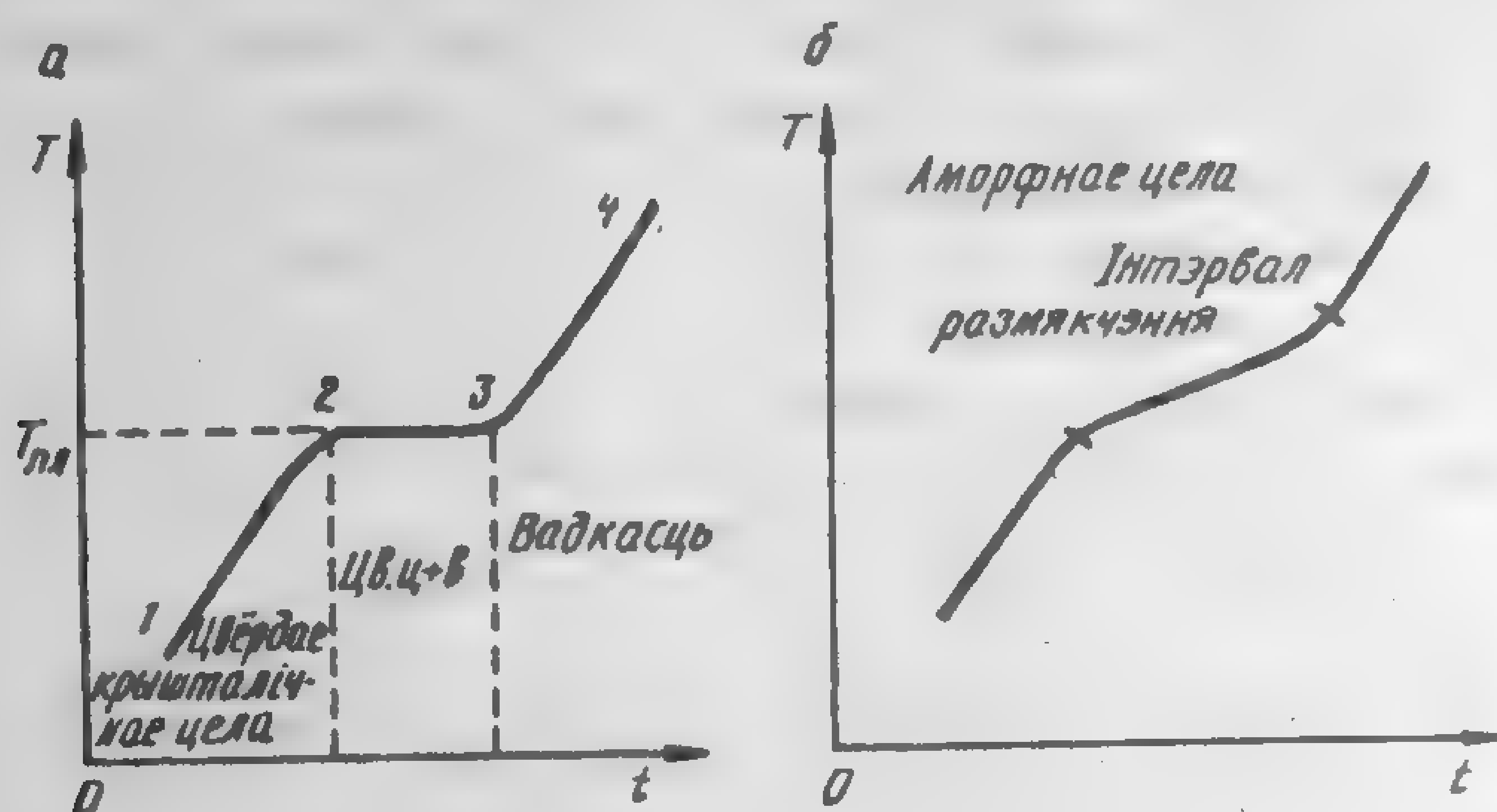
Удзельны аб'ём пары $V_\text{п}$ заўсёды большы за ўдзельны аб'ём вадкасці $V_\text{в}$. Таму ў раўнанні (9.8) $dp/(dT) > 0$. Гэта азначае, што ціск насычанай пары ўзрастае з павелічэннем тэмпературы (рыс. 9.2). У кожным пункце крывой $p(T)$ магчыма раўнавага дзвюх фаз: вадкасці і насычанай пары.

9.2. Плаўленне і крышталізацыя

Пры плаўленні цвёрдага крышталічнага цела знікае далёкі парадак размяшчэння атамаў, малекул або іонаў.

Крышталічныя целы маюць пэўную тэмпературу плаўлення $T_\text{пл}$ (рыс. 9.3, *а*). Першапачаткова награванне цвёрдага цела суправаджа-

сцца павышэннем яго тэмпературы (адрэзак 1—2). Пры дасягненні тэмпературы плаўлення (пункт 2) далейшы рост тэмпературы спыніцца, нягледзячы на падвядзенне да цела колькасці цеплыні (адрэзак 2—3) $Q = m\lambda$, дзе m — маса цела, якое плавіцца; λ — удзельная цеплыня плаўлення. Падведзеная цеплыня затрачваецца на плаўленне крышталя. Пасля таго як цвёрдае цела расплавіцца (пункт 3), тэмпература вадкасці пры далейшым награванні пачынае зноў расці (адрэзак 3—4).



Рыс. 9.3.

У цвёрдым крышталічным целе пераход ад далёкага парадку да блізкага (або наогул да беспарадку) звязаны з парушэннем сувязсў, больш ці менш аднолькавых па сіле. Пры павышэнні тэмпературы цела (адрэзак 1—2) павялічваецца энергія яго атамаў, малекул або іонаў. Іншымі словамі, з ростам тэмпературы T павялічваецца канцэнтрацыя вакансій у крышталічнай рашотцы цела:

$$\frac{n}{N} \approx \exp\left(-\frac{U}{kT}\right),$$

дзе n/N — доля вакантных вузлоў; U — энергія актывацыі ўтварэння вакансій; k — пастаянная Больцмана.

Пры тэмпературы плаўлення (лінія 2—3) канцэнтрацыя вакансій дасягае крытычнага значэння. Пры гэтым рашотка распадаецца на лёгкарухомыя субмікраскапічныя вобласці. Гэтыя вобласці маюць звычайна тое ж размяшчэнне атамаў, малекул або іонаў, што і зыходны крышталь, але яны статычна беспарадкава арыентаваныя. Цеплыня, якая паступае пры плаўленні звонку, затрачваецца на аслабленне міжатамных, міжмалекулярных або міжіонных сувязей. Яна ідзе на ўтварэнне вакансій пры падзеле крышталя на субмікраскапічныя воб-

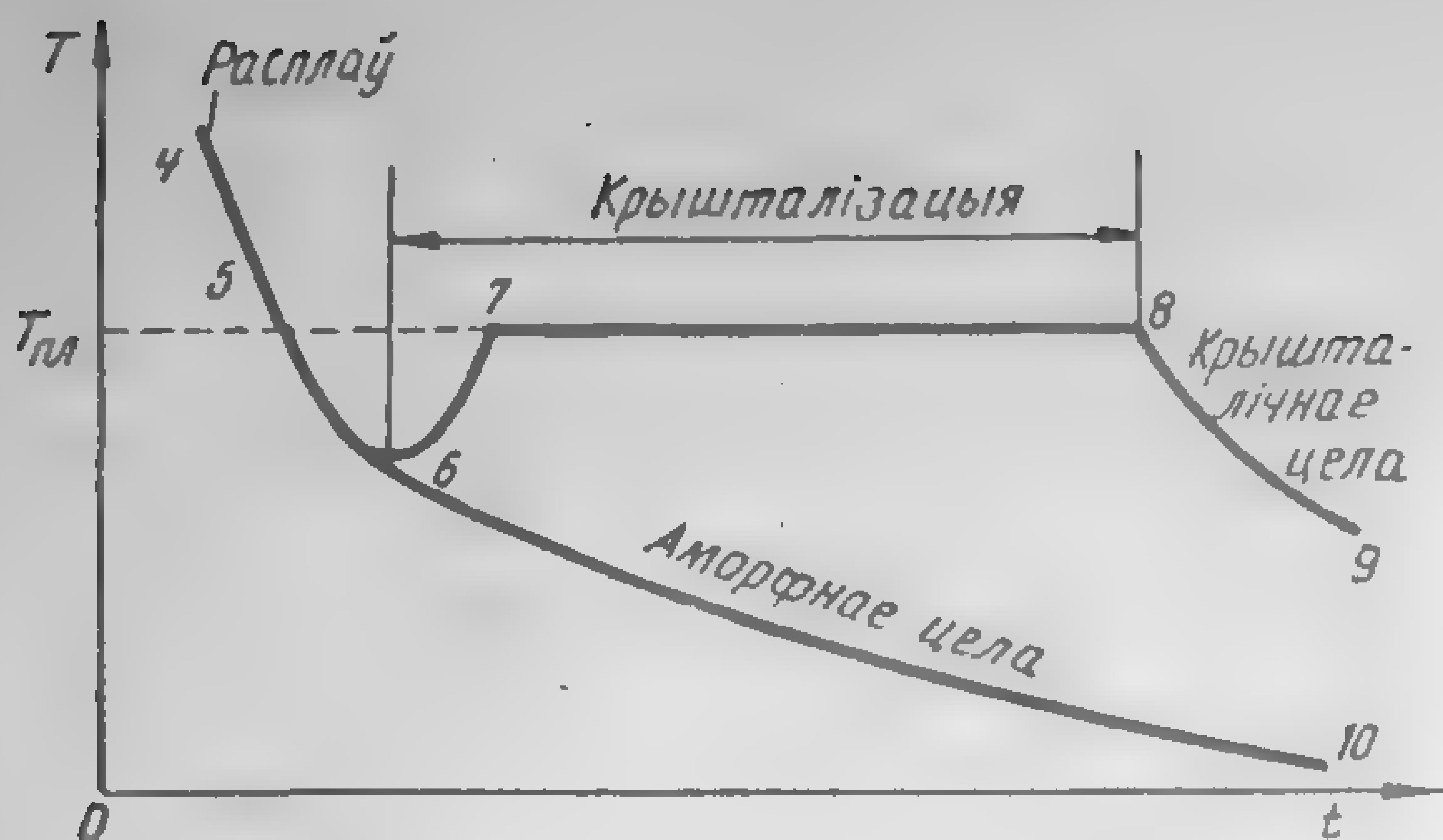
ласці. Таму тэмпература цела ў працэсе плаўлення застаецца пастаянная. Далейшы падвод цеплыні да расплаўленай вадкасці вядзе да павышэння энергіі цеплавых хістанняў атамаў, малекул або іонаў і да павелічэння тэмпературы вадкасці (адрэзак *3—4*).

Паколькі плаўленне абумоўлена разрывам міжатамных, міжмалекулярных або міжіонных сувязей, тэмпература плаўлення залежыць ад тыпу сувязі і іншых характарыстык крышталічнай рашоткі. Найбольш лёгкаплаўкія монаатамныя інертныя газы, вадарод, кісларод, азот, галагены, атамы (малекулы) якіх утрымліваюцца слабымі малекулярнымі сіламі счаплення. Тэмпература плаўлення металаў узрастае ад шчолачных металаў да хрому, малібдэну і вальфраму, а потым зноў паніжаецца для медзі, серабра і золата ў адпаведнасці са змяненнем канцэнтрацыі электронаў, якая вызначае энергію металічнай сувязі.

Мінімальныя тэмпературы плаўлення сярод металаў маюць аднаэлектронныя шчолачныя металы, галій, індый і ртуць. Тэмпература плаўлення кавалентных крышталёў максімальная ў элементах з найбольшай колькасцю кавалентных сувязей: вугляродзе, крэмніі, германіі.

У аморфных цел назіраецца іншы малюнак. Адсутнічае рэзка выяўленая тэмпература плаўлення. На адпаведнай крывой (рыс. 9.3, *б*) назіраецца толькі змяненне хуткасці павелічэння тэмпературы. У некаторым інтэрвале тэмператур адбываецца размякчэнне аморфнага цела. Вязкасць аморфнага цела ў вобласці размякчэння даволі рэзка памяншаецца і цела ператвараецца ў вадкае. Гэтыя ўласцівасці можна растлумачыць з пункту гледжання будовы рэчыва. Зазначым, што ў цвёрдых аморфных цел адсутнічае далёкі парадак. Таму сувязі паміж яго малекуламі па сваёй сіле розныя. Калі такое цвёрдае цела награецца, найбольш слабыя сувязі рвуцца пры больш нізкіх тэмпературах, чым іншыя. Таму цвёрдае аморфнае цела паступова размякчаецца.

Адваротны плаўленню працэс пераходу рэчыва з вадкай фазы ў цвёрдую называюць *крышталізацыяй*. У раўнаважных умовах яна адбываецца пры той жа тэмпературы плаўлення. Працэс крышталізацыі звязаны з вылучэннем цеплыні, якая роўная цеплыні плаўлення дадзенага рэчыва. Для хімічна чыстых рэчываў гэты працэс праходзіць пры пастаяннай тэмпературы. У выпадку ахаладжэння расплаву тэмпература яго будзе паніжацца (адрэзак *4—5*, рыс. 9.4). Пры дасягненні тэмпературы плаўлення расплаў павінен пачаць крышталізавацца ў тым выпадку, калі ў ім утвараюцца затраўкі (крышталікі). Асяроддзем для ўтварэння такіх затравак могуць быць: пераахалоджаная пара ці вадкасць чыстага рэчыва, пераахалоджанае рэчыва ў вадка-крышталічным стане, перанасычаны раствор ці расплаў дадзенага рэчыва ў іншым асяроддзі. Пры адсутнасці затравак можа быць немагчымым утварэнне цэнтраў крышталізацыі, і расплаў будзе ахалоджвацца ніжэй за тэмпературу плаўлення ($T < T_{пл}$). Пры некаторым пераахалоджванні (адрэзак *5—6*) у расплаве могуць з'явіцца цэнтры крышталізацыі. Інакш кажучы, у пераахалоджаным расплаве пачнецца працэс крыш-



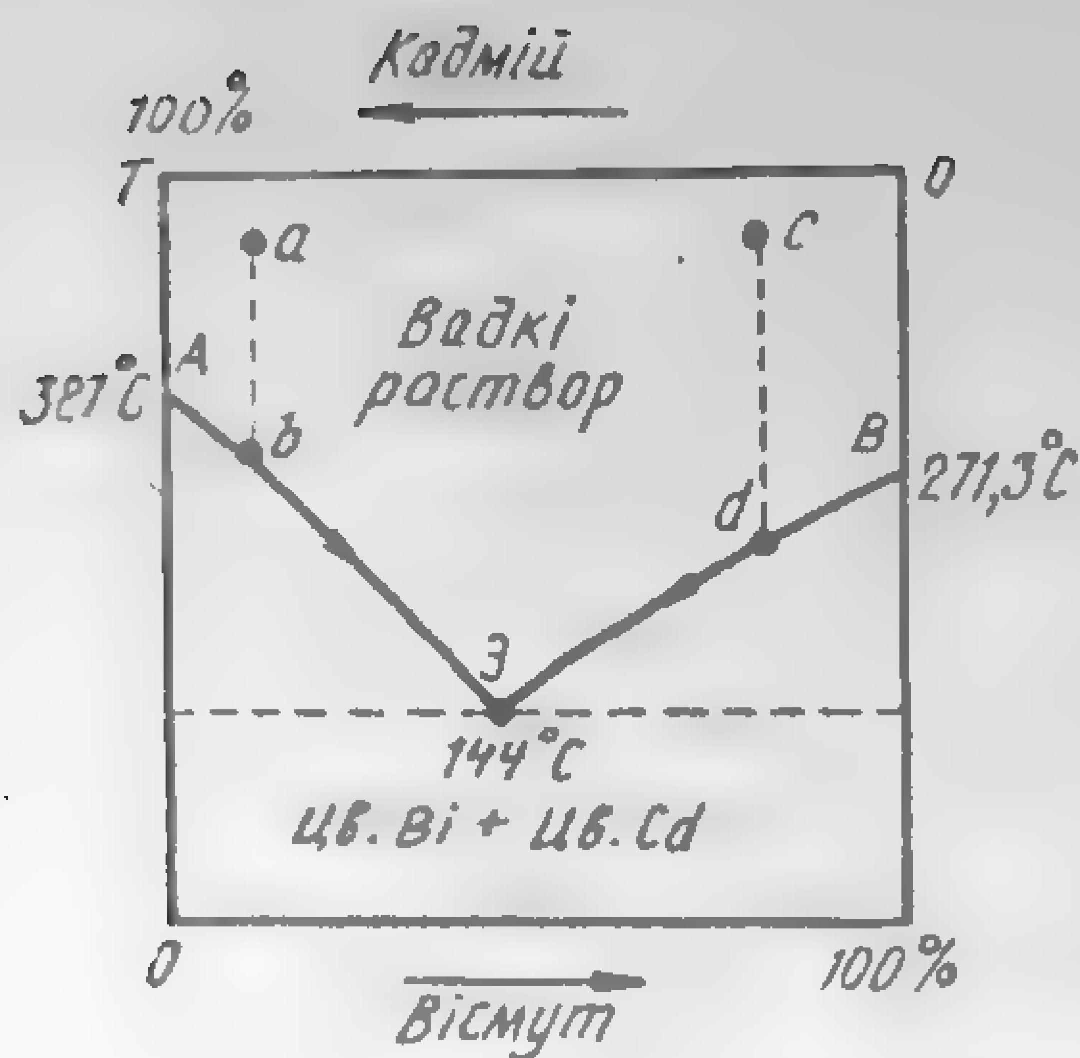
Рыс. 9.4.

талізацыі, г. зн. працэс пераходу рэчыва з менш устойлівага стану ў больш устойлівы. Крышталізацыя суправаджаецца вылучэннем няўяўнай цеплыні. Тэмпература расплаву зноў падымасцца да тэмпературы плаўлення $T_{пл}$ (адрэзак *6—7*). У далейшым крышталізацыя працягваецца пры пастаяннай тэмпературы зацвярдзення (адрэзак *7—8*). Цеплыня зацвярдзення роўная цеплыні плаўлення. Калі закончыцца працэс крышталізацыі (пункт *8*), то спыніцца вылучэнне цеплыні. Утворанае цвёрдае крышталічнае цела пачне ахалоджвацца (адрэзак *8—9*).

Пры паніжэнні тэмпературы вадкасцей ніжэй за тэмпературу плаўлення крышталізацыя можа аказацца немагчымай. Гэта адбываецца пры хуткім ахаладжэнні расплаву, вязкасць якога хутка павялічваецца. Некаторыя рэчывы могуць быць пераахалоджаны на вялікія велічыні (адрэзак *6—10*). Такія расплавы практычна страчваюць цякучасць і паступова набываюць цвёрдасць і іншыя ўласцівасці цвёрдага цела. Падобныя целы носяць назву аморфных цвёрдых цел, і цягам часу ў іх можа пачацца працэс крышталізацыі.

У выніку крышталізацыі рэчыва набывае істотна іншую атамную, малекулярную або іонную структуру і новыя фізічныя ўласцівасці. Пры гэтым рэчыва не зведвае ніякага рэзка выяўленага хімічнага змянення. Так, вада і лёд складаюцца з аднолькавых малекул H_2O, якія ў хімічных адносінах мала адрозніваюцца адна ад другой. У вадзе назіраецца блізкі парадак размяшчэння малекул толькі ў малых аб'ёмах. У лёдзе яны ўтвараюць крышталічную рашотку. Па сваіх фізічных уласцівасцях (механічных, электрычных, аптычных і інш.) лёд істотна адрозніваецца ад вады. Тое ж можна сказаць і адносна пераходу алмазу ў графіт і графіту ў алмаз. Хімічныя ўласцівасці вугляроду пры гэтых пераходах застаюцца нязменнымі, а структура і фізічныя ўласцівасці рэзка мяняюцца.

Тэмпература крышталізацыі залежыць ад чысціні рэчыва. Часам нязначныя дамешкі могуць панізіць тэмпературу крышталізацыі. Для



Рыс. 9.5.

вывучэння крышталізацыі сумесяў, якія хімічна не рэагуюць адна з другой, звяртаюцца да пабудовы дыяграмы плаўкасці. Разгледзім сумесь кадмію і вісмуту (рыс. 9.5). Па восі абсцыс адкладзены колькасці кадмію і вісмуту ў сумесі. Па восі ардынат — тэмпература крышталізацыі сумесі. Тэмпература крышталізацыі кадмію 321 °С, а вісмуту — 271,3 ° С. Малыя дамешкі вісмуту ў расплаўленым кадміі вядуць да паніжэння тэмпературы крышталізацыі. У пункце *Э* дасягаецца мінімум тэмпературы крышталізацыі $T_Э$ = 144 °С. Склад сплаву, які адпавядае пункту *Э*, называецца *эўтэктычным.* Далей з павелічэннем вісмуту ў расплаве ўзрастае тэмпература крышталізацыі. Лінія *АЭВ* паказвае залежнасць тэмпературы крышталізацыі сумесі ад яе складу. Вышэй за густую лінію — вадкая фаза, ніжэй — цвёрдая.

Разгледзім працэс паніжэння тэмпературы (пункт *a*). Крышталізацыя пачынаецца ў пункце *b*. У гэтым выпадку будуць выпадаць крышталікі кадмію, а вадкая сумесь — абагачацца вісмутам. Па меры крышталізацыі пункт *b* на крывой *АЭ* будзе перамяшчацца ўздоўж крывой да пункта *Э*. У гэтым стане з вадкасці выпадаюць крышталікі кадмію і вісмуту.

Разгледзім другі выпадак. Няхай сумесь знаходзіцца ў пункце *c*. Тэмпература яе паніжаецца да стану *d*, у якім пачынаецца выпадзенне крышталікаў вісмуту. Крышталізацыя ідзе па лініі *dЭ* да пункта *Э*, у якім выпадаюць адначасова крышталікі вісмуту і кадмію.

Усе рэчывы ў прыродзе крышталізуюцца пры атмасферным ціску і тэмпературы $T > 0$ K, за выключэннем гелію He.

Разуменне прыроды ўласцівасцей цвёрдага цела магчыма толькі на падставе квантавай механікі. У той час як квантавая тэорыя крышталёў распрацавана вельмі падрабязна, квантавая тэорыя аморфных цел толькі пачынае развівацца.

9.3. Дыяграма раўнавагі цвёрдай, вадкай і газападобнай фаз

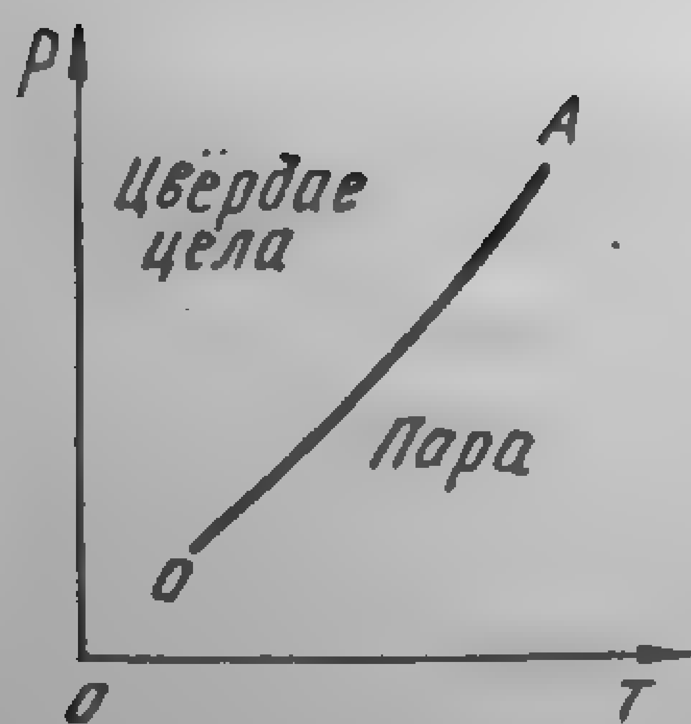
Раўнанне Клапейрона—Клаўзіуса (9.8) у выглядзе

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T}\frac{\lambda}{\Delta V} \qquad (9.9)$$

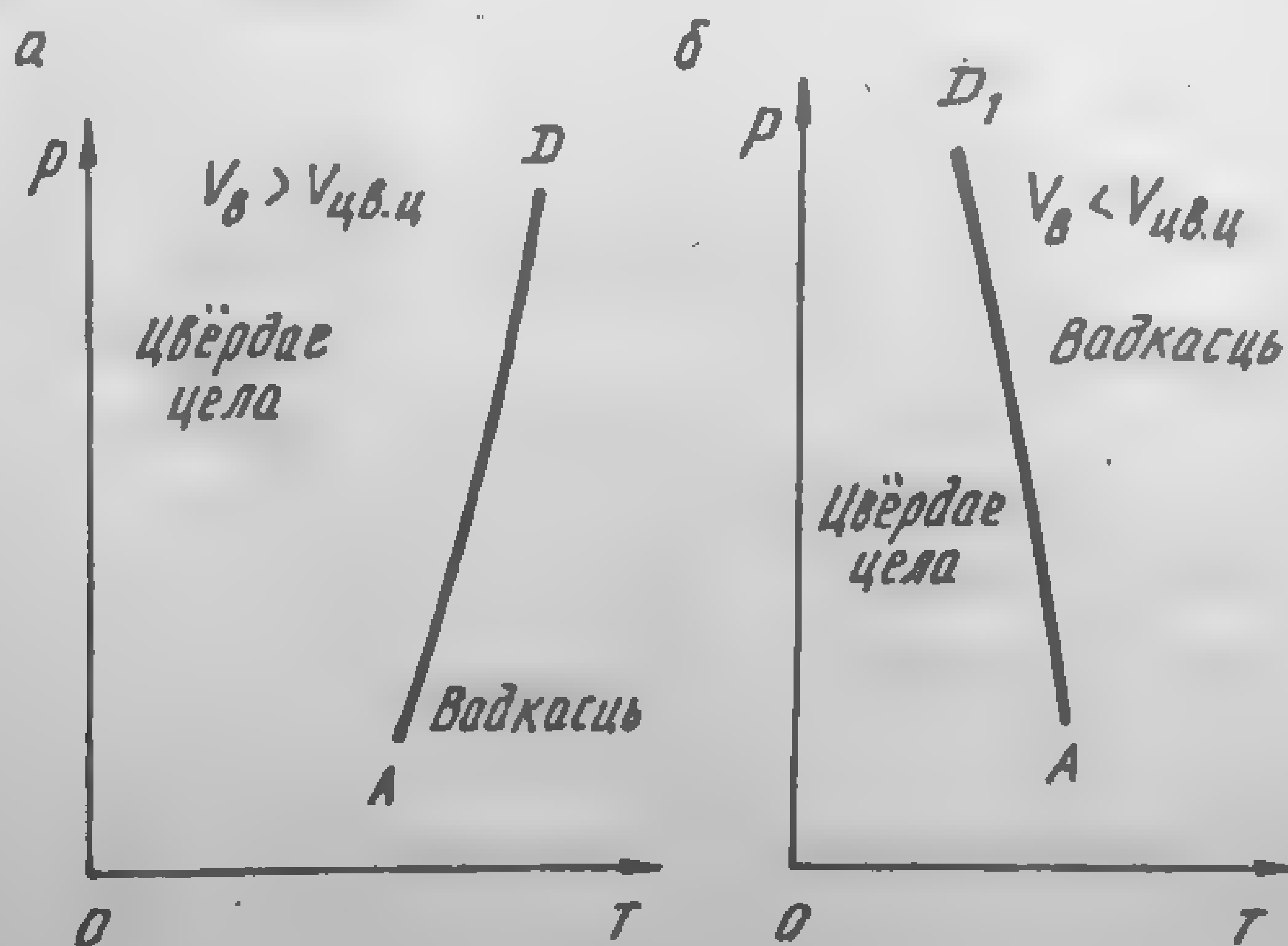
справядліває не толькі для фазавага пераходу вадкасці ў пару і наадварот, а і для ўсіх фазавых пераходаў першага роду. Тут T — тэмпература пераходу; ΔV — змяненне ўдзельнага аб'ёму пры фазавым пераходзе; λ — удзельная цеплыня пераходу. На рыс. 9.2 паказана залежнасць ад ціску тэмпературы пераходу вадкасці ў насычаную пару і наадварот. З павелічэннем тэмпературы ціск насычанай пары над вадкасцю ўзрастае. Крывая AK называецца *крывой параўтварэння* або *крывой кіпення.*

Раўнавага цвёрдай і парападобнай фаз, як і раўнавага вадкай і парападобнай, магчыма пры пэўных ціску і тэмпературы. Цвёрдыя целы выпараюцца ў большай ці меншай ступені пры ўсякай тэмпературы. Чым вышэй тэмпература, тым большая частка рэчыва пераходзіць у парападобны стан, тым большая шчыльнасць пераносычанай пары і яе ціск. Гэтая залежнасць характарызуецца крывой OA (рыс. 9.6), якая называецца *крывой сублімацыі* або *крывой вазгонкі.*

Раўнавага паміж цвёрдай і вадкай фазамі таксама настае пры пэўных ціску і тэмпературы. Гэты стан раўнавагі называецца *плаўленнем.* Большасць цвёрдых крышталічных цел плавіцца без змянення блізкага парадку размяшчэння атамаў. Гэта адносіцца да большасці рэчываў. Павелічэнне іх аб'ёму пры плаўленні прыкладна на 2—6 % абумоўлена разрыхленнем меж паміж упарадкаванымі абласцямі. Для такіх рэчываў удзельны аб'ём вадкай фазы большы за ўдзельны аб'ём цвёрдай фазы: $(V_в - V_{цв}) > 0$. З раўнання (9.9) вынікае, што $dp > dT > 0$. Гэта значыць, што з павелічэннем ціску тэмпература плаўлення павышаецца. Крывая AD (рыс. 9.7, *а*) называецца *крывой плаўлення.* Аднак некаторыя рэчывы (вісмут, галій, сурма, лёд, крэмній, германій, паўправадніковыя злучэнні тыпу A_{III} B_V — InSb, GaSb і г. д.) плавяцца з памяншэннем аб'ёму: $(V_в$ —



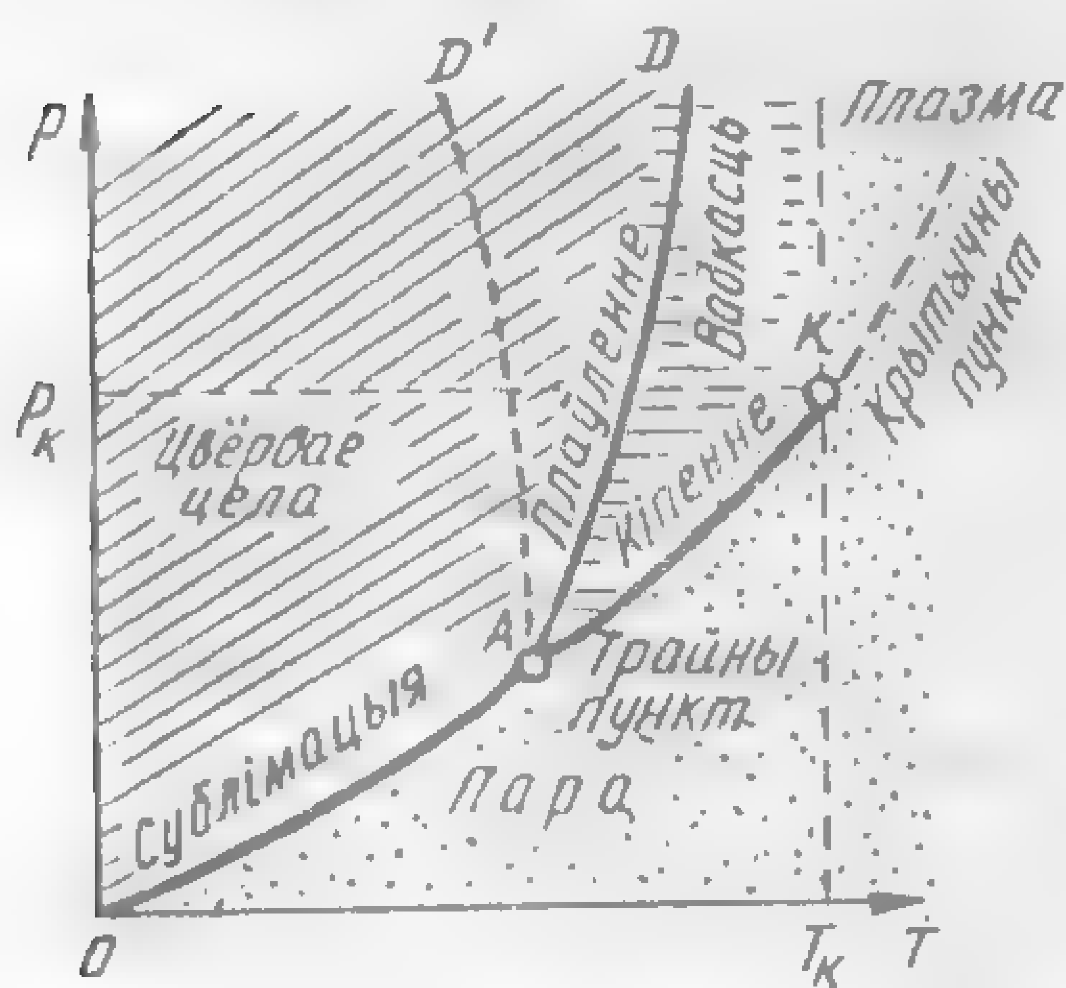
Рыс. 9.6.



Рыс. 9.7.

$-V_{цв}$) < 0. Гэта з'яўляецца прычынай павышэння каардынацыйнага ліку і шчыльнасці ўпакоўкі атамаў пры пераходзе цвёрдага крышталічнага цела ў вадкі стан. Для такіх рэчываў велічыня dp/dT памяншаецца з ўзрастаннем ціску. Гэта азначае, што з павелічэннем ціску тэмпература плаўлення паніжаецца (крывая плаўлення AD' на рыс. 9.7, *б*). Апошняе абумоўлена з'яўленнем пры высокіх цісках больш шчыльных крышталічных мадыфікацый. Адна з гэтых мадыфікацый мае структуру, якая адпавядае блізкаму парадку вадкасці.

Падводзячы вынікі разгляду раўнавагі цвёрдай, вадкай і газападобнай фаз, трэба адзначыць, што ўстойлівае знаходжанне рэчыва ў тым ці іншым стане магчыма толькі ў кароткім інтэрвале тэмператур і ціскаў (рыс. 9.8). Крывыя OA, AK і AD перасякаюцца ў пункце A. Гэты пункт называецца *трайным пунктам.* У ім існуюць у стане дынамічнай раўнавагі тры фазы: цвёрдая, вадкая і газападобная. Напрыклад, трайны пункт вуглекіслаты знаходзіцца вышэй за атмасферны ціск: $\Delta p_{тр.п} = 5{,}11 \cdot 10^5$ Па. Пры ціску, ніжэй за гэты, вадкая вуглекіслата не можа існаваць, пры нармальным ціску мы назіраем сублімацыю «сухога» лёду (вуглекіслаты). Крывая сублімацыі OA пачынаецца ў пачатку каардынат і заканчваецца ў трайным пункце A.

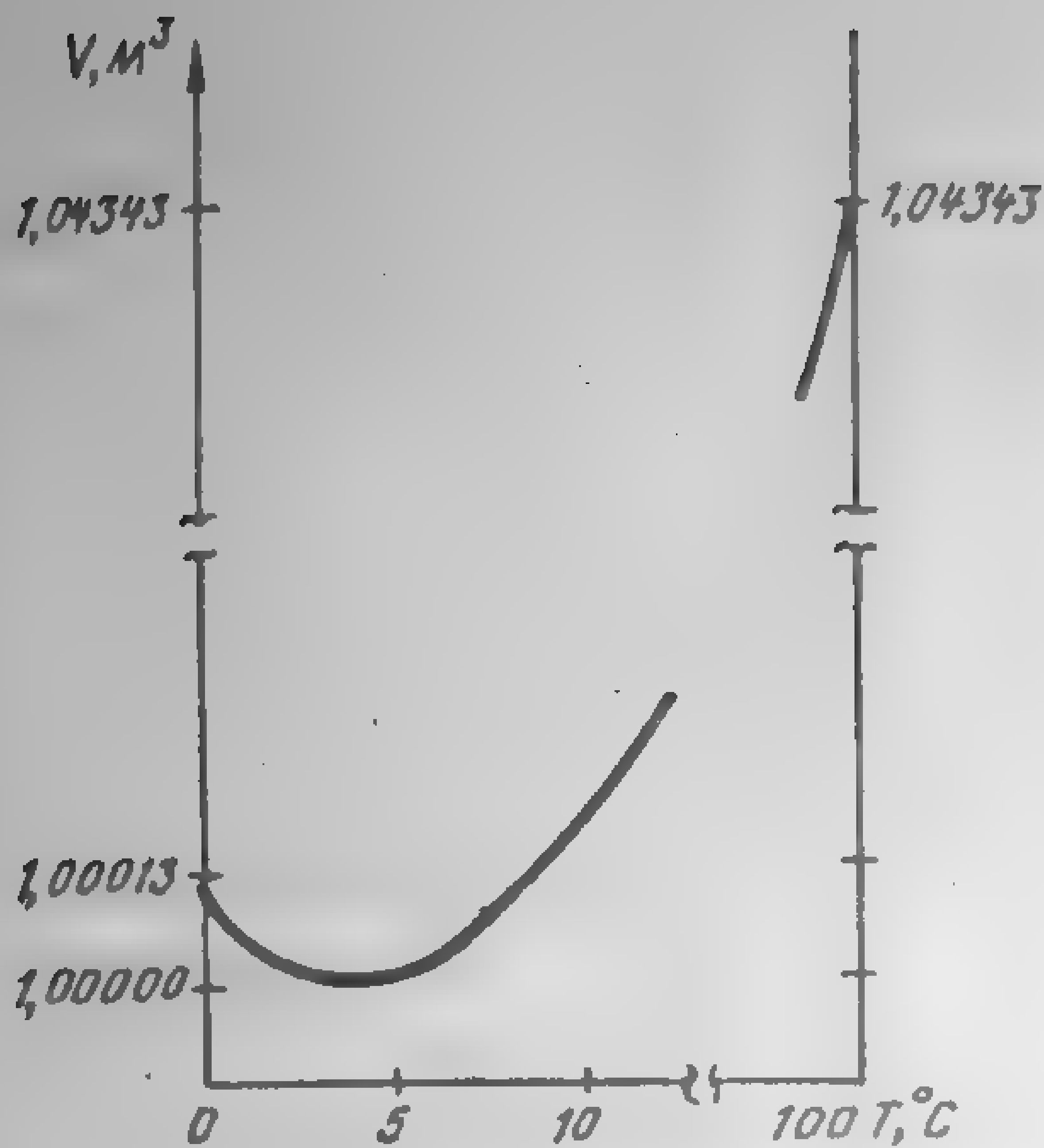


Рыс. 9.8.

Крывая параўтварэння AK пачынаецца ў трайным пункце A і заканчваецца ў крытычным пункце K. Крывыя плаўлення AD і AD' пачынаюцца ў пункце A і бязмежна працягваюцца да дасягнення пэўнага ціску.

9.4. Асаблівасці фазавых ператварэнняў вады

Як правіла, аб'ёмы вадкасцей памяншаюцца пры паніжэнні тэмпературы, за выключэннем вады. На рыс. 9.9 паказана залежнасць аб'ёму вады ад тэмпературы. Калі награваць ваду ад 0 да 4 °С, яе аб'ём будзе памяншацца. Пры тэмпературах вышэй за 4 °С вада, як і іншыя рэчывы, пашыраецца. Такім чынам, вада мае найбольшую шчыльнасць пры тэмпературы 4 °С. Як і многія іншыя звязаныя з вадой з'явы гэтая ўласцівасць з'яўляецца спрыяльнай для жыцця на Зямлі. Калі ў зімовы час вадаём ахалоджваецца, вада апускаецца на

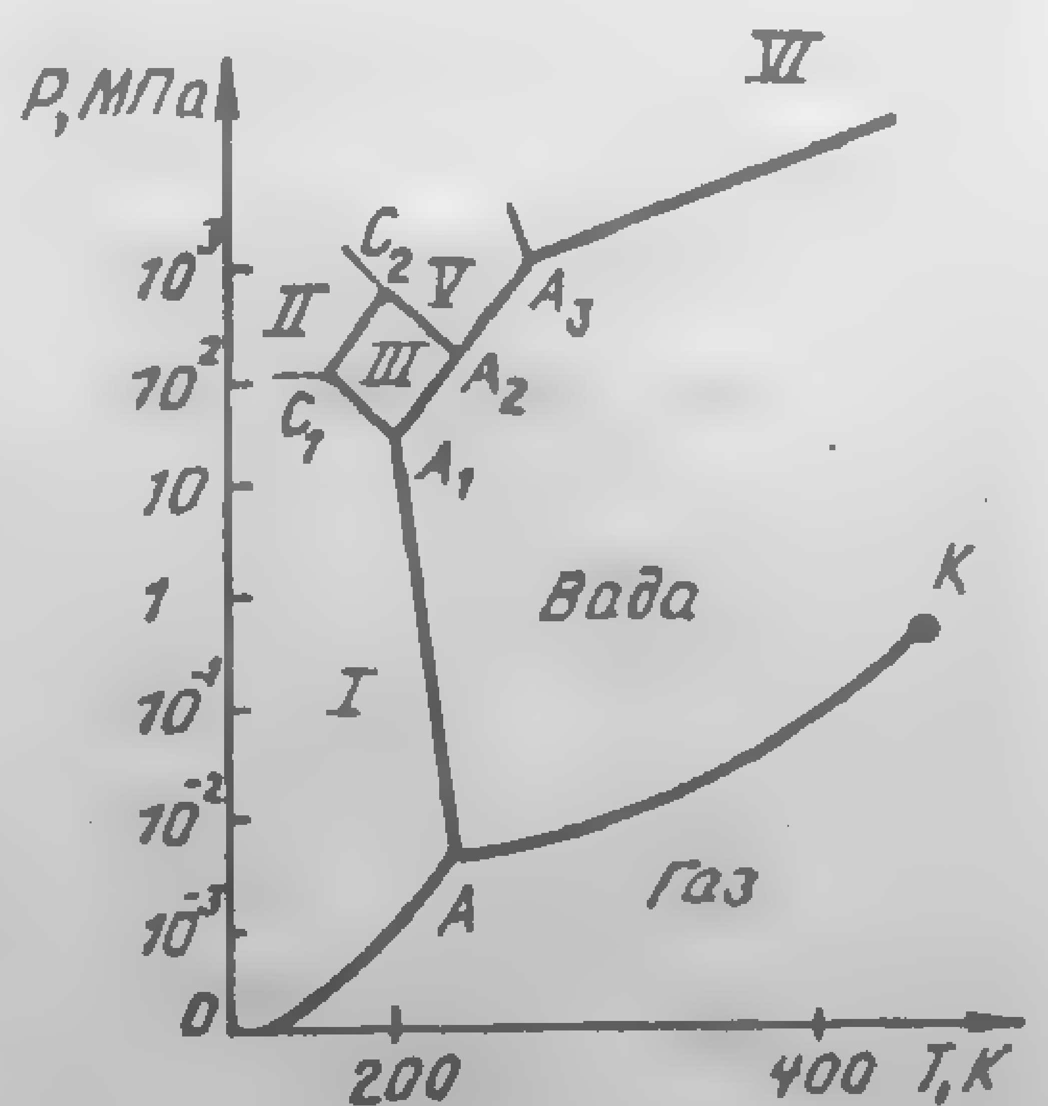


Рыс. 9.9.

Рыс. 9.10.

дно да таго часу, пакуль яе тэмпература не наблізіцца да 4 °C. Пры далейшым паніжэнні тэмпературы больш халодная вада падымаецца на паверхню, дзе і замярзае. Таму лёд знаходзіцца зверху, у той час як ніжэй, бліжэй да дна вадаёма вада не замярзае.

Большасць рэчываў у цвёрдым стане патанае ў сваіх расплавах. Выключэннем з'яўляюцца вісмут, галій, лёд, сурма, крэмній, германій і г. д. Усе гэтыя рэчывы пры пэўных цісках і тэмпературах могуць адначасова знаходзіцца і ў цвёрдым, і ў вадкім, і ў газападобным станах. Залежнасць тэмпературы плаўлення лёду і тэмпературы кіпення вады ад ціску паказана на рыс. 9.10. Пры ціску 100 кПа (760 мм рт. сл.) кожная з трох фаз можа існаваць пры адпаведных інтэрвалах тэмператур. Напрыклад, лёд пераходзіць у ваду пры 272,15 K, а пункт кіпення вады 373,15 K. З паніжэннем ціску тэмпература кіпення памяншаецца. Некаторыя значэнні тэмпературы кіпення вады прыводзяцца ў табл. 9.1. Трайны пункт вады знаходзіцца ніжэй за атмасферны ціск: $p_{\text{тр.п}}$ = 611 Па, а $T_{\text{тр.п}}$= 273,16 K. Пры ціску, меншым, чым 611 Па, лёд ператвараецца ў пару (працэс сублімацыі). Крытычны пункт вады: $p_{\text{к}}$ = 22,1 МПа і $T_{\text{к}}$ = 647 K.



Рыс. 9.11.

Табліца 9.1

Вышыня, км	Ціск, кПа	Тэмпература кіпення вады, °C
Узровень мора	100	100
1	90	96,4
1,5	85	94,6
2	80	92,8
4	62	86,4
8 (Эверэст)	36	72,8
15	12	49,6

Найбольш поўная дыяграма стану вады прыведзена на рыс. 9.11. Пры росце ціску да 200 МПа тэмпература плаўлення лёду 22 °C. У пункце A_1 лёд пераходзіць з фазы *I* у фазу *III*, што суправаджаецца памяншэннем яго аб'ёму на 18 %. Такі лёд цяжэй за ваду. Пункт A_1 з'яўляецца трайным пунктам раўнавагі паміж вадкай і дзвюма цвёрдымі фазамі. Ад пункта A_1 у бок нізкіх тэмператур ідзе лінія раўнавагі паміж крышталічнымі фазамі *I* і *III* да пункта C_1. Пункт C_1 з'яўляецца трайным пунктам паміж трыма цвёрдымі фазамі: *I, II* і *III*, а пункт C_2 — трайным пунктам трох цвёрдых фаз: *II, III* і *V*. Пункты A_2 і A_3, як і пункты A_1 і C_1, з'яўляюцца трайнымі пунктамі, у якіх існуе раўнавага паміж вадкай і дзвюма цвёрдымі фазамі. Такіх фаз налічваецца не шэсць, а пяць. У шостай фазе *VI* лёд існуе пры цісках звыш 600 МПа, пры гэтым тэмпература яго можа быць да +80 °C.

9.5. Панятце аб фазавых пераходах першага і другога роду

Тэрмадынамічная сістэма можа складацца з дзвюх або некалькіх фаз хімічна аднароднага рэчыва. Пры раўнавазе сістэмы ціскі p і тэмпературы T усіх фаз аднолькавыя. У гэтым выпадку тэрмадынамічны патэнцыял сістэмы $\Phi = I - TS + pV$ (U — унутраная энергія, S — энтрапія, V — аб'ём) прымае мінімальнае значэнне. У выпадку дзвюх фаз *1* і *2* тэрмадынамічны

$$\Phi = m_1\varphi_1(p, T) + m_2\varphi_2(p, T),$$

дзе m_1 і m_2 — масы першай і другой фаз; φ_1 (p, T) і φ_2 (p, T)— удзельныя тэрмадынамічныя патэнцыялы рэчыва ў першай і другой фазах адпаведна.

Калі p = const і T = const, то пры фазавых пераходах φ_1 (p, T) і φ_2 (p, T) пастаянная, а поўная маса рэчыва $m = m_1 + m_2$. Могуць мяняцца толькі масы першай і другой фаз. Калі φ_1 $(p, T) > \varphi_2$ (p, T), то пераход фазы *1* у фазу *2* будзе адбывацца да таго часу, пакуль уся фаза *1* не пяройдзе ва ўстойлівую фазу *2*. Тады сістэма стане аднароднай, а яе тэрмадынамічны патэнцыял дасягне мінімальнага значэння $m\varphi_2$ (p, T). Наадварот, калі φ_1 $(p, T) < \varphi_2$ (p, T), то фаза *2* будзе ператварацца ў фазу *1*. Толькі пры ўмове

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T)$$

фазы будуць знаходзіцца ў раўнавазе.

Адрозніваюць фазавыя пераходы першага і другога роду. Кожны фазавы пераход суправаджаецца скачкападобнымі зменамі велічынь, якія характарызуюць уласцівасці рэчыва. Удзельны тэрмадынамічны патэнцыял $\varphi(p, T)$ застаецца бесперапынным пры любых пераходах, аднак яго вытворныя могуць зведваць разрыў бесперарыўнасці. Пры фазавых пераходах першага роду першыя вытворныя $\varphi(p, T)$ (энергія, свабодная энергія, энтальпія, энтрапія і інш.) у пункце пераходу мяняюцца скачкападобна. Пры фазавых пераходах другога роду першая вытворная той жа функцыі (энергія, свабодная энергія, энтальпія, энтрапія, тэрмадынамічны патэнцыял) мяняюцца бесперапынна, а другія вытворныя — скачкападобна.

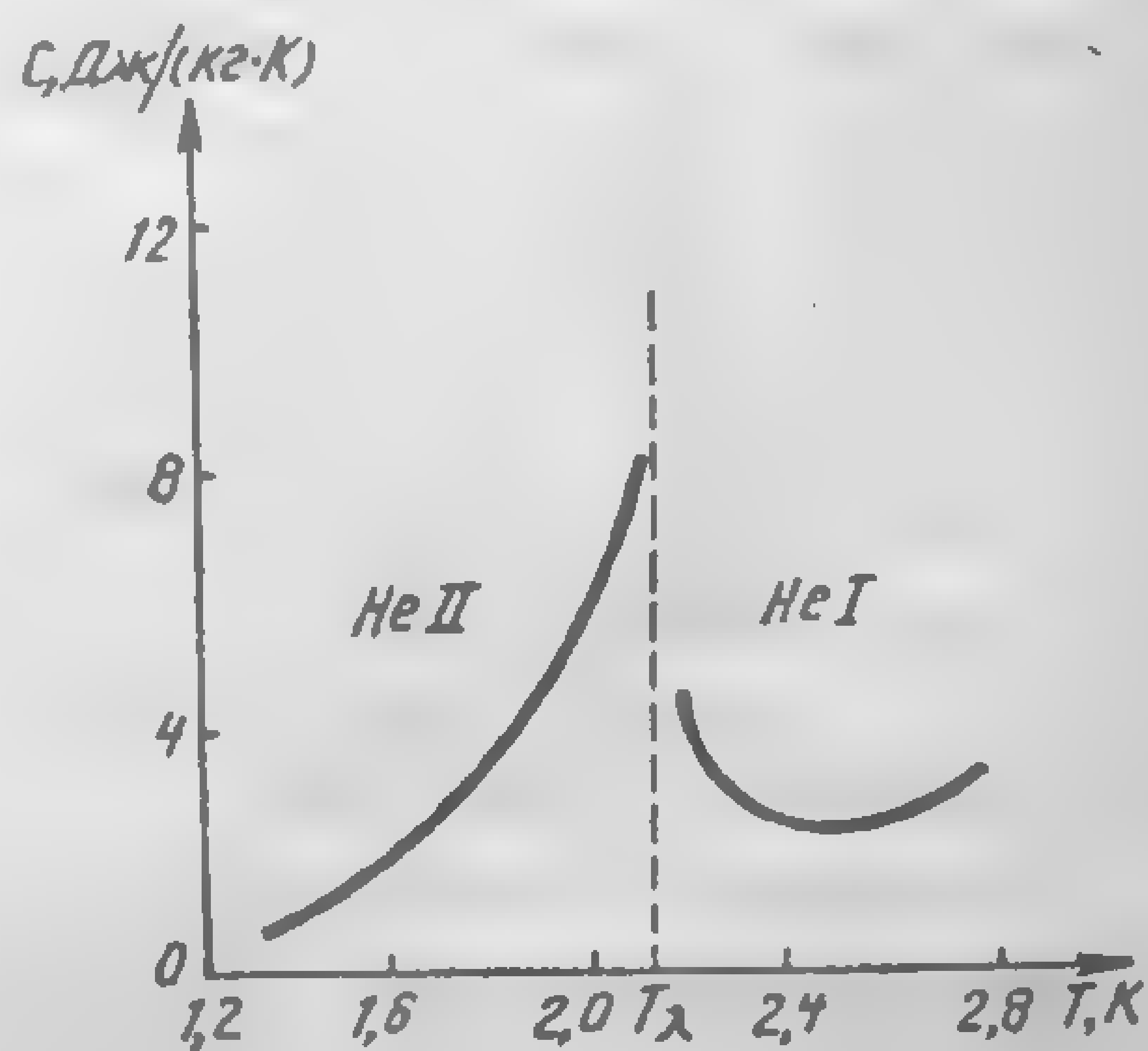
Да фазавых пераходаў першага раду адносяцца, напрыклад, выпарэнне, кіпенне, вазгонка, плаўленне, крышталізацыя, пераход адной крышталічнай мадыфікацыі ў другую. Усе гэтыя пераходы суправаджаюцца вылучэннем або паглынаннем цеплыні. У пункце фазавага пераходу першага роду ціск p і тэмпература T на працягу пераходу застаюцца пастаяннымі.

Разгледзім фазавыя пераходы другога роду. Гэта, напрыклад, пераход жалеза, нікелю, кобальту або якога-небудзь магнітнага сплаву з ферамагнітнага стану ў парамагнітны пры тэмпературы Кюры. Аналагічныя фазавыя пераходы адбываюцца ў многіх сегнетаэлектрыках (цітанат барыю $BATiO_3$, трыгліцынсульфат ТГС, сегнетавая соль СС). Фазавыя пераходы другога роду зведваюць металы і сплавы пры пераходзе ў звышправодны стан. Гэты працэс адбываецца пры пераходзе ў звышправодны стан. Гэты працэс таксама адбываецца пры тэмпературах, блізкіх да абсалютнага нуля. Такія пераходы не суправаджаюцца вылучэннем або паглынаннем цеплыні, а таксама змяненнем удзельнага аб'ёму рэчыва. У гэтым выпадку разрываюцца ўсе або

некаторыя другія вытворныя ўдзельнага тэрмадынамічнага патэнцыялу, стан рэчыва мяняецца бесперапынна, а сіметрыя — скачком.

Прыкладам фазавага пераходу другога роду з'яўляецца пераход вадкага гелію ^4_2He (He I) у вадкі гелій ^3_2He (He II), і наадварот. Гелій можа існаваць у газападобнай, цвёрдай і дзвюх вадкіх мадыфікацыях. Дыяграма стану гелію адрозніваецца ад іншых дыяграм (рыс. 9.12). Гелій ^4_2He мае нізкую крытычную тэмпературу 5,19 K, а гелій ^3_2He — 3,35 K. Такім чынам, гелій пры атмасферным ціску можа існаваць у вадкім стане толькі пры тэмпературах ніжэй крытычнай. Пры тэмпературы 2,186 K вадкі гелій He I, які знаходзіцца пад ціскам насычанай пары (5,106 кПа), пераходзіць у He II і наадварот. Тэмпература пераходу абазначаецца T_λ, а пункт пераходу называецца λ-пунктам. Крывая цеплаёмістасці вадкага ^4_2He мае форму, якая нагадвае літару λ (рыс. 9.13). Вадкі гелій ^4_2He пры $T > T_\lambda$ называецца He I, а пры $T < T_\lambda$ — He II. З павелічэннем ціску тэмпература фазавага пераходу T_λ змяншаецца ў бок больш нізкіх тэмператур (крывая AB на рыс. 9.12). Вадкі гелій ^3_2He пры ціску 2,56 МПа можа ператварыцца ў цвёрды стан пры тэмпературах, блізкіх да тэмпературы абсалютнага нуля. Усе іншыя рэчывы пры тэмпературы 0 K знаходзяцца толькі ў цвёрдым стане.

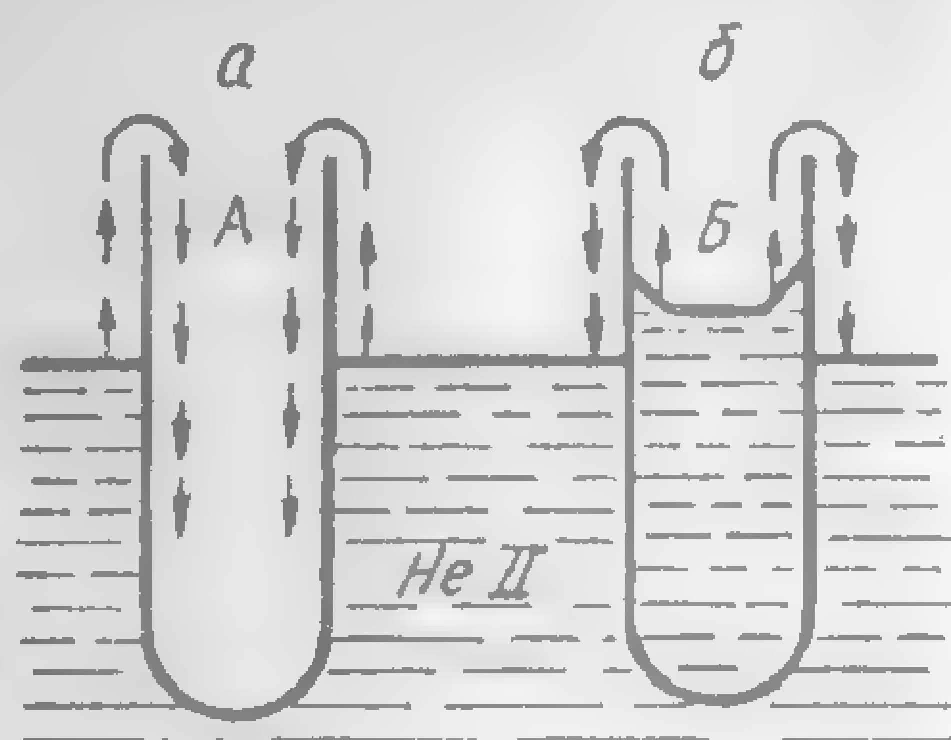
Рыс. 9.12.



Рыс. 9.13.

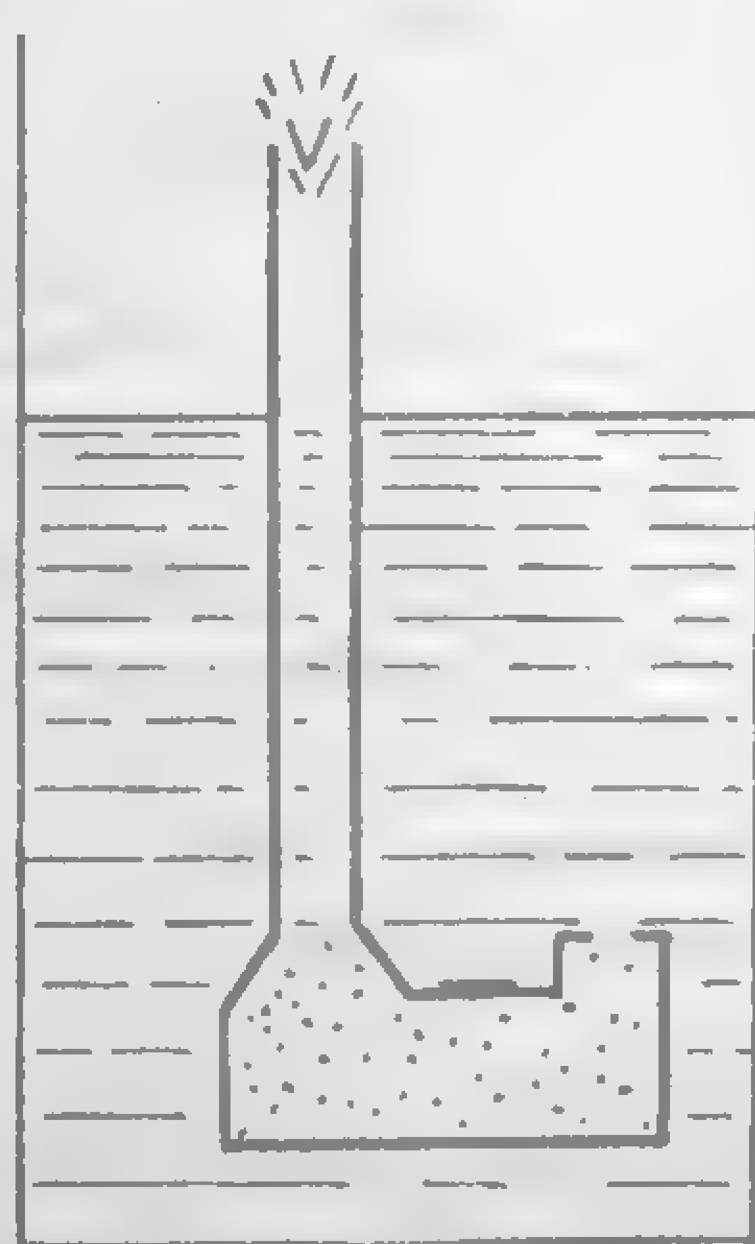
Па знешнім выглядзе He I рэзка адрозніваецца ад He II. He I бурна кіпіць ва ўсім аб'ёме, а He II — спакойная вадкасць з выразным меніскам. Такая розніца тлумачыцца надзвычай высокай цеплаправоднасцю He II, што ў шмат мільёнаў разоў пераўзыходзіць цеплап-

раводнасць He I, якая прыкладна роўная 10^{-3} Вт (м · К). Вадкі He II мае і іншыя незвычайныя ўласцівасці. Так, ён здольны ўтварыць на сценках пасудзіны вышэй свайго ўзроўню паверхневыя плеўкі ў выніку міжмалекулярнага ўзаемадзеяння са сценкай. Калі змясціць пустую прабірку *А* ў вадкі He II (рыс. 9.14, *а*), то плеўка, якая ўтварылася на вонкавым баку прабіркі, пачне рухацца ўверх. У выніку гэтага He II цячэ ў прабірку. Калі наліць у прабірку *Б* вадкі He II і змясціць яе ў пасудзіну з He II такім чынам, каб узровень вадкасці ў прабірцы быў вышэй за ўзровень вадкасці ў пасудзіне (рыс. 9.14, *б*), тады He II, які ўтварыў плеўкі на паверхні прабіркі, пачне цячы з прабіркі да таго часу, пакуль узроўні вадкасцей у прабірцы і ў пасудзіне не стануць аднолькавымі.



Рыс. 9.14.

Пры тэмпературы ніжэй λ-пункта вадкі гелій He II валодае звышцякучасцю. З'ява звышцякучасці была адкрыта ў 1938 г. П.Л. Капіцай. Вадкі He II здольны працякаць праз тонкія капіляры, шчыліны, не зведваючы ніякага трэння. Звышцякучасць з'явілася ключом да разумення асаблівасцей вадкага He II. Нягледзячы на яе вельмі малую таўшчыню плеўкі, ён рухаецца з параўнальна вялікімі хуткасцямі. Рух звычайнай вязкай вадкасці пры гэтых умовах з такімі хуткасцямі запатрабаваў бы велізарных перападаў ціску.



Рыс. 9.15.

У вадкім He II мае месца так званы *тэрмамеханічны эфект* (*фантан-эфект*) (рыс. 9.15). Пры падвядзенні цеплыні да ніжняй часткі трубкі з яе верхняга канца б'е фантан вадкага гелію. Такім чынам, стварэнне рознасці тэмператур прыводзіць да цячэння вадкага He II. Мае месца і адваротны, так званы *механакаларычны эфект*. Пры хуткім выцяканні гелію з пасудзіны тэмпература ў ёй павышаецца, а пры апусканні пасудзіны ў ванну з вадкім геліем тэмпература ў пасудзіне паніжаецца.

Вязкасць He II у дзесяткі тысяч разоў меншая, чым He I.

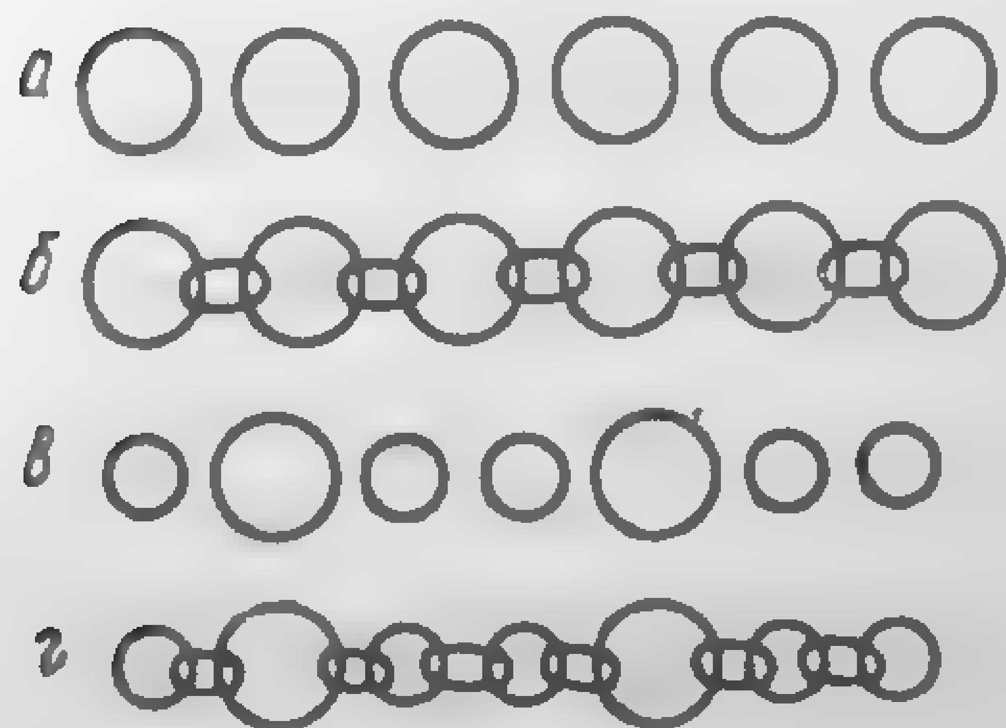
10. ПАЛІМЕРЫ

Такія цвёрдыя целы, як цэлюлоза, шкловалакно, каўчук, пластычныя масы, смолы, бялкі, нуклеінавыя кіслоты ўтвараюць вялікую і важную групу рэчываў і называюцца *палімерамі*. Яны могуць знаходзіцца ў двух агрэгатных станах — цвёрдым і вадкім і ніколі ў газападобным. Апошняе тлумачыцца тым, што малекулы палімера вельмі вялікія і тэмпература іх раскладання ніжэйшая, чым тэмпература кіпення.

Зразумець хімію высокамалекулярных злучэнняў без фізікі палімераў немагчыма. У працэсе бурнага развіцця фізікі палімераў створана строгая сістэма простых мадэляў, вывучаюцца іх фізічныя ўласцівасці на малекулярным узроўні.

10.1. Утварэнне макрамалекул. Некаторыя тыпы палімераў

Утварэнне макрамалекул. Маленькія малекулы злучаюцца паміж сабой і ўтвараюць адну доўгую і вялікую малекулу. Асобныя маленькія малекулы ці групы, якія маюць нізкую малекулярную масу, называюцца *манамерамі*. Пад *малекулярнай масай* будзем разумець масу малекулы ў адзінках шкалы, дзе маса атама вугляроду ^{12}C дакладна роўная 12. Малекулы манамераў злучаюцца паміж сабой з утварэннем *макрамалекулы* з вялікай малекулярнай масай *M*. Малекулы, якія складаюць макрамалекулу, могуць быць як аднолькавага, так і рознага хімічнага складу (рыс. 10.1). Уявім сабе набор колцаў аднолькавага памеру, зробленых з аднаго матэрыялу (рыс. 10.1, *а*). Звязаныя паміж сабой яны ўтвараюць

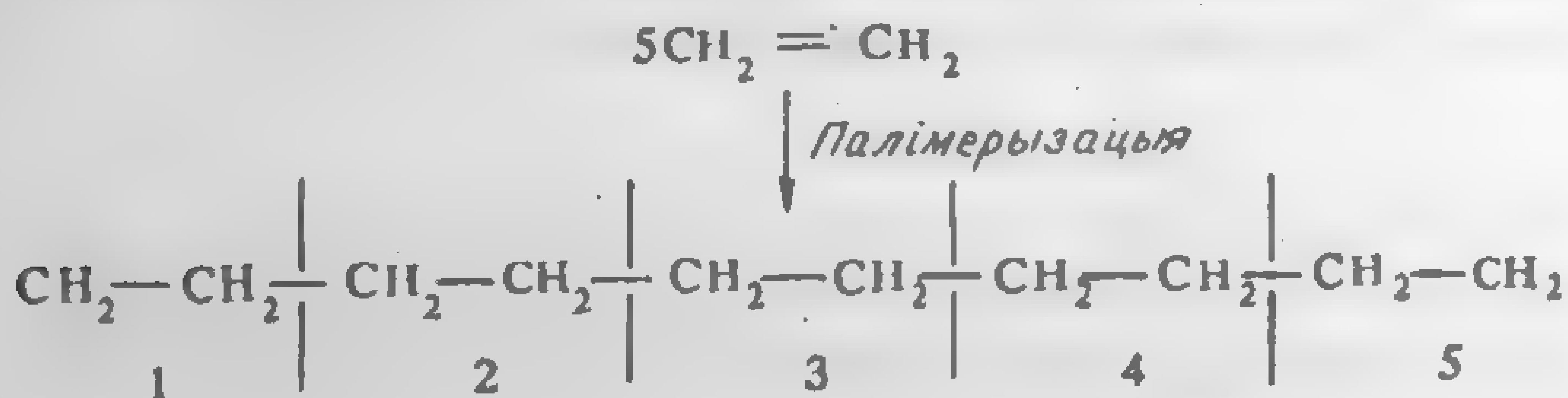


Рыс. 10.1.

ланцужок, які можна разглядаць як макрамалекулу з малекул аднаго хімічнага рэчыва (рыс. 10.1, *б*). Калі ўзяць колцы розных памераў (рыс. 10.1, *в*), з розных матэрыялаў, то састаўлены з іх ланцужок мадэлюе макрамалекулу, якая складаецца з малекул розных рэчываў (рыс. 10.1, *г*). Калі малекулы манамера (або манамеры) злучаюцца з утварэннем палімера, то гэты працэс называецца *палімерызацыяй.* Манамеры ў гэтым выпадку захоўваюць сваю індывідуальнасць. Напрыклад, манамерныя малекулы этылену далучаюцца адна да адной з утварэннем поліэтылену, які ідэнтычны этылену.

Калі малекулы не проста далучаюцца адна да адной, а зведваюць некаторыя хімічныя змены, то гэты працэс называецца *полікандэнсацыяй.* У гэтым выпадку дзве малекулы (аднаго ці розных манамераў) кандэнсуюцца ў палімер.

Як пры палімерызацыі, так і пры полікандэнсацыі ўтвараецца макрамалекула. Памер яе вызначаецца лікам паўтаральных адзінак, колькасць якіх абумоўлівае *ступень палімерызацыі.* Напрыклад, пяць малекул этылену $CH_2 = CH_2$ (рыс. 10.2) далучаюцца адна да адной з утварэннем малекулы поліэтылену. У дадзеным выпадку малекула поліэтылену складаецца з пяці адзінак, якія паўтараюцца. Такім чынам, ступень палімерызацыі роўная 5.



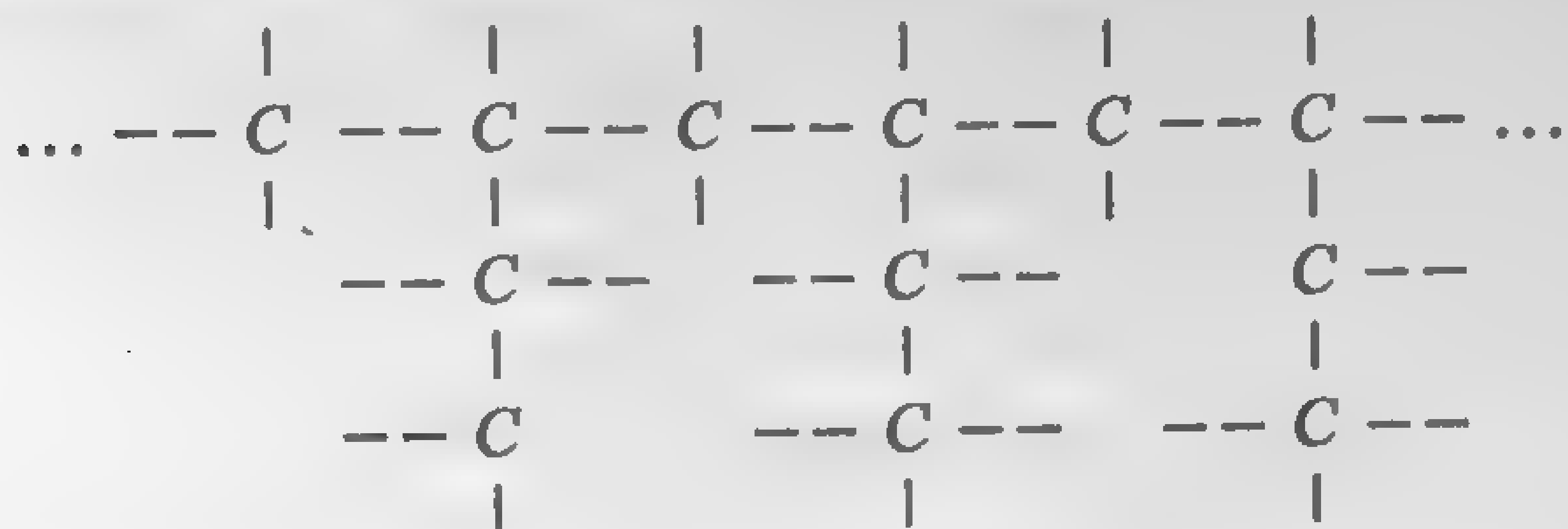
Рыс. 10.2.

Малекулы ў макрамалекуле маюць прасторавае размяшчэнне, якое вызначаецца даўжынямі і прыродай адпаведных сувязяў і значэннямі вуглоў паміж сувязямі. Такое прасторавае размяшчэнне малекул атрымала назву *канфармацыі.* Змяненне канфармацыі макрамалекулы не суправаджаецца разрывам хімічных сувязяў.

Макрамалекулы палімераў могуць мець наступную структуру: лінейную, разгалінаваную і сшытую. *Лінейныя* макрамалекулы з'яўляюцца найбольш тыповымі паказальнікамі палімернага стану. Строга лінейных сінтэтычных палімераў не бывае. Частка малекул у нейкай ступені *разгалінавана.* Макрамалекула лінейных палімераў уяўляе сабой доўгі ланцуг з вельмі высокай ступенню асіметрыі. Калі звяно макрамалекулы вінілавага рада $[-CH_2 - CHR]_n$ абазначыць *A*, то схематычна лінейны палімер можна запісаць у выглядзе ланцуга са звенняў ...—*A*—*A*—*A*—*A*—*A*—... Кожнае звяно, за выключэннем

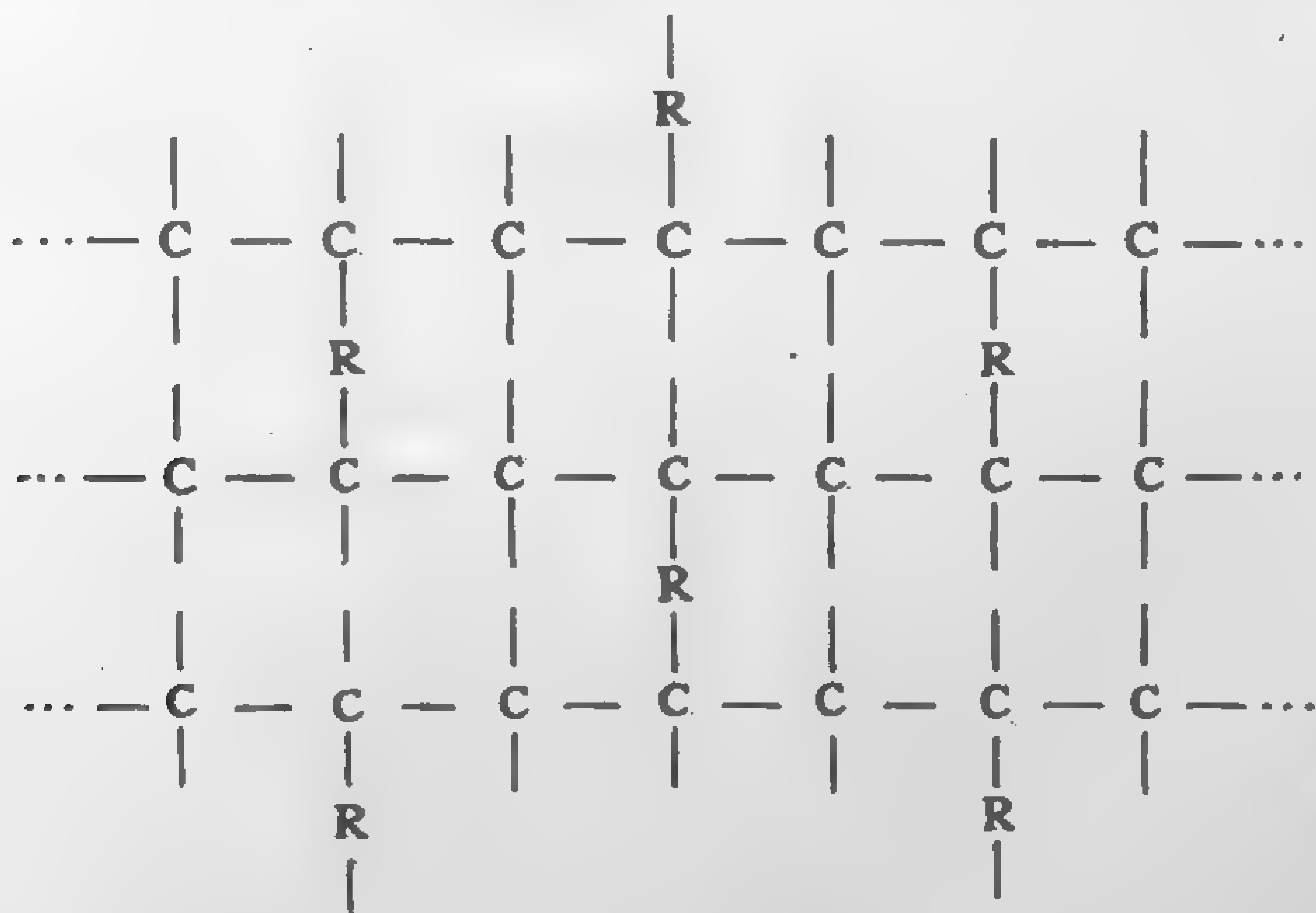
канцавых груп, злучана толькі з двума суседнімі звеннямі. Пад R разумеюць атам ці групу атамаў (радыкал), якія змяшчаюць атам H.

Макрамалекула разгалінаванага палімера ўяўляс сабой доўгі ланцуг, ад якога адыходзяць бакавыя адгалінаванні:



Колькасць адгалінаванняў, іх перыядычнасць і даўжыня могуць шырока вар'іравацца. З павелічэннем разгалінаванасці і колькасці прасторавых сшывак паміж макрамалекуламі праяўленне спецыфічных палімерных уласцівасцей ускладняецца.

Сшытымі называюцца палімеры, пабудаваныя з доўгіх ланцугоў (рыс. 10.3). Асобныя ланцугі могуць быць звязаны паміж сабой папярочнымі сувязямі ці масткамі, якія складаюцца з рознай колькасці атамаў. У выніку ўтвараецца трохмерная прасторавая сетка. Лінейныя і разгалінаваныя палімеры могуць існаваць у вадкім стане і раствараюцца, трохмерныя палімеры не плавяцца і не раствараюцца.



Рыс. 10.3.

Характэрнай асаблівасцю макрамалекул з'яўляецца надзвычай развітае міжмалекулярнае ўзаемадзеянне паміж малекуламі. Сумарная энергія малекул перавышае энергію кавалентнай сувязі. Гэтым тлумачацца многія асаблівасці высокамалекулярных злучэнняў: вялікая

трываласць, эластычнасць і г. д. Прырода міжмалекулярных сіл і іх велічыня залежаць ад хімічнай будовы і малекулярнай масы макрамалекул.

Малекулярная маса і памеры макрамалекул. Малекулярныя масы могуць прымаць значэнні ад адзінак для простых хімічных рэчываў да некалькіх мільёнаў для складаных палімераў. Малекулярная маса простых хімічных рэчываў у адрозненне ад палімераў — велічыня пастаянная. Напрыклад, пры палімерызацыі этылену ў поліэтылен адбываецца ўтварэнне няпэўнай хімічнай структуры $[-CH_2-CH_2-]_n$. Значэнні n розныя для розных малекул аднаго і таго ж узору поліэтылену. Гэта тлумачыцца тым, што пры палімерызацыі этылену ў адзін і той жа момант часу пачынаецца ўтварэнне і рост макрамалекул. Абрыў іх можа адбывацца ў розны час. Макрамалекулы паспяваюць вырасці да розных даўжынь. Абрыў макрамалекул з'яўляецца выпадковым працэсам. Таму ўтвораныя макрамалекулы поліэтылену маюць розную колькасць манамерных звенняў n і розныя малекулярныя масы. Гэта датычыць і іншых складаных злучэнняў групы палімераў.

Сярэдняя малекулярная маса макрамалекул знаходзіцца паводле формулы

$$< M > = < n > m, \qquad (10.1)$$

дзе $< n >$ — сярэдняя ступень палімерызацыі; m — малекулярная маса звяна. Напрыклад, малекулярная маса поліэтылену прыкладна роўная 280 000, а малекулярная маса этылену — 28. Згодна з формулай (10.1), сярэдняя ступень палімерызацыі ці колькасць груп CH_2 будзе $< n > = 10\ 000$. Даўжыня валентных сувязей паміж групамі CH_2 роўная $1{,}54 \cdot 10^{-10}$ м. Разлік паказвае, што даўжыня паміж канцамі $2{,}53 \cdot 10^{-6}$ м. Гэтая адлегласць у некалькі разоў большая за даўжыню хвалі λ бачнага святла. Малекулярная маса высокамалекулярных палімераў 10^4—10^6, а палімераў з нізкай ступенню палімерызацыі — 500—600.

Класіфікацыя палімераў. У залежнасці ад рознай хімічнай структуры, фізічных уласцівасцей, механічных паводзін, тэрмічных характарыстык і г. д. палімеры могуць быць арганічнымі і неарганічнымі. *Арганічнымі* называюць палімеры, асноўны ланцуг якіх складаецца пераважна з атамаў вугляроду. Да атамаў вугляроду асноўнага ланцуга, аднак, могуць быць далучаны атамы вадароду, кіслароду, азоту і інш.

Малекулы *неарганічных* палімераў звычайна ў сваім асноўным ланцугу не змяшчаюць атамаў вугляроду. Яны пабудаваны з макрамалекул з неарганічнымі галоўнымі ланцугамі і без арганічных акаймляльных груп. Прыкладамі неарганічных палімераў, напрыклад, з'яўляюцца шкло, сіліконавы каўчук.

Арганічныя палімеры дзеляцца на прыродныя і сінтэтычныя. *Прыроднымі* называюць палімеры, атрыманыя з натуральных матэрыялаў. Напрыклад, цэлюлоза, натуральны каўчук, поліцукрыды, нуклеінавыя кіслоты і г. д. *Сінтэтычнымі* з'яўляюцца палімеры, сінтэзаваныя з нізкамалекулярных рэчываў. Напрыклад, сінтэтычны каўчук, сінтэтычныя валокны, лакі і клеі.

Сінтэтычныя палімеры. Яны з'яўляюцца высокамалекулярнымі матэрыяламі ці кампазіцыяй на іх аснове. Гэтыя палімеры ў звычайных умовах знаходзяцца ў цвёрдым стане, але пры награванні і пад дзеяннем ціску пераходзяць у пластычны стан, прымаючы любую зададзеную форму. Пасля спынення награвання і дзеяння ціску яны зноў становяцца цвёрдымі і ў далейшым не мяняюць нададзенай ім формы.

Высокапалімерныя матэрыялы, якія з'яўляюцца асновай пластмас, за іх аморфнасць і тэрмапластычнасць часта называюць *смоламі*. Смолы могуць быць прыроднымі (каніфоль, асфальт) ці сінтэтычнымі. У залежнасці ад уласцівасцей смол пластмасы, атрыманыя на іх аснове, таксама раздзяляюцца на прыродныя і сінтэтычныя. Некаторыя сінтэтычныя пластмасы складаюцца толькі са смалы. Але ў асноўным яны ўтвараюцца са смол і напаўняльнікаў. У гэтым выпадку смала з'яўляецца сувязным звяном паміж часцінкамі напаўняльніка.

Пластмасы маюць шэраг каштоўных фізічных уласцівасцей. Шчыльнасць іх невысокая (900—2300 км/м^3), таму яны лягчэйшыя за большасць металаў (у 5 разоў). Пластмасы валодаюць высокімі механічнымі (іх трываласць перавышае трываласць дрэва, шкла, керамікі, каляровых металаў і сплаваў), і таксама добрымі электраізаляцыйнымі ўласцівасцямі, яны хімічна ўстойлівыя да агрэсіўных вадкасцей і інш.

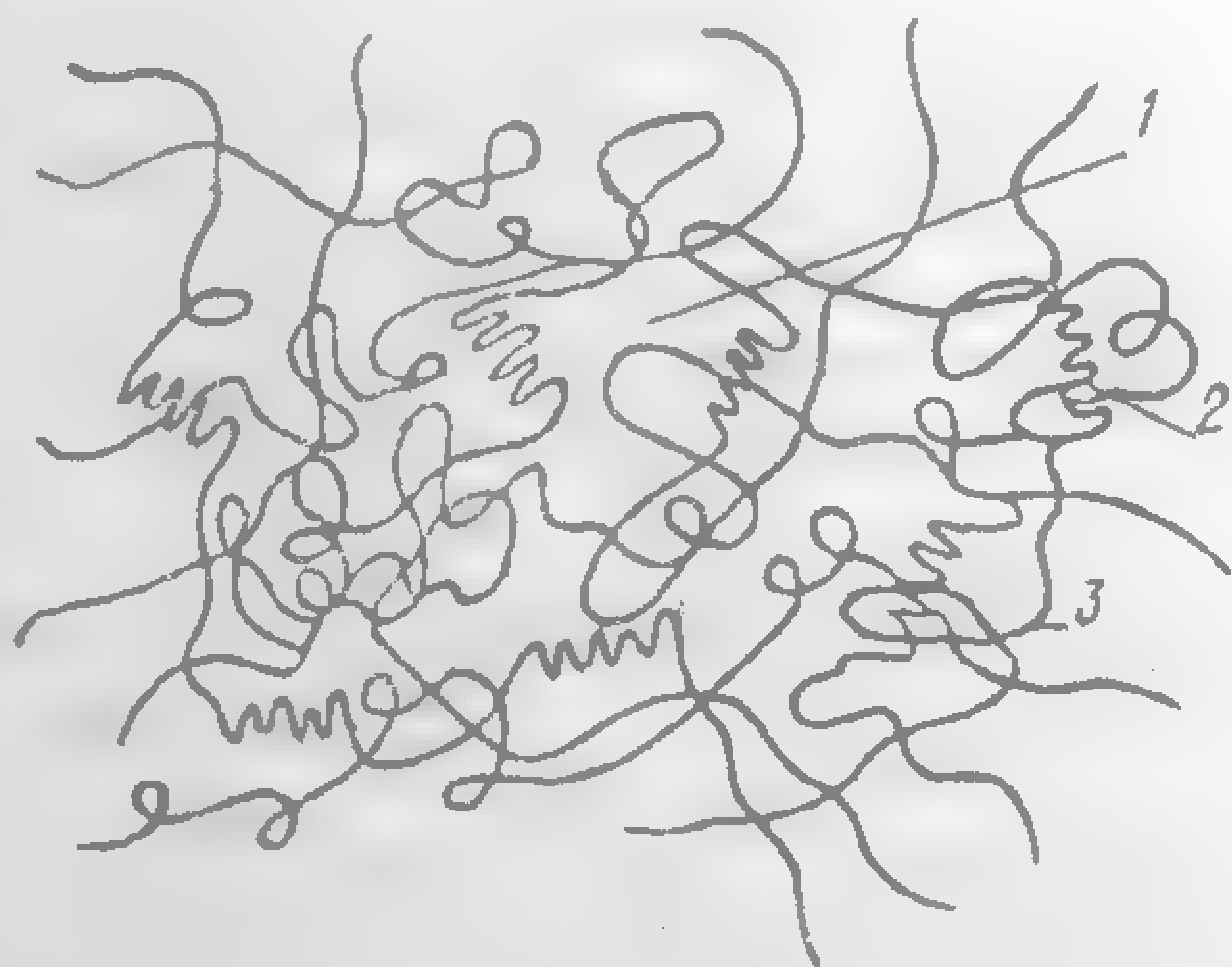
Тры станы аморфных палімераў. Аморфныя палімеры могуць знаходзіцца ў трох станах: шклопадобным, высокаэластычным і вязкацякучым. *Шклопадобны* стан характарызуецца наяўнасцю хістальнага руху малекул, што ўваходзяць у склад ланцуга, каля становішча раўнавагі. Пры гэтым адсутнічаюць хістальны ўплыў звенняў і перамяшчэнне ланцуга як адзінага цэлага. Такі стан выяўляецца звычайна пры нізкай тэмпературы. *Высокаэластычны* стан характарызуецца наяўнасцю хістальнага руху звенняў, у выніку якога ланцуг палімераў набывае здольнасць выгінацца. Для вязкацякучага стану характэрна рухомасць усёй макрамалекулы як цэлага.

Пры награванні палімера пачынаецца хістальны рух звенняў (высокаэластычны стан) і толькі пры больш высокай тэмпературы — рух ланцугоў (*вязкацякучы* стан). Такім чынам, пры павышэнні тэмпературы аморфны палімер пераходзіць са шклопадобнага ў высокаэластычны і затым у вязкацякучы стан. Пры паніжэнні тэмпературы палімер праходзіць усе тры станы ў адваротным парадку. Пераход палімера з аднаго стану ў другі адбываецца не пры якой-небудзь пэўнай тэмпературы, а ў некаторым інтэрвале тэмператур. Пры гэтым назіраецца змяненне яго тэрмадынамічных параметраў.

Для аморфных палімераў вялікае значэнне маюць тэмпература шклавання $T_{шк}$ і тэмпература цякучасці $T_{ц}$. Тэмпература шклавання валокнаў і пластмас часта з'яўляецца верхняй тэмпературнай мяжой эксплуатацыі, каўчукаў — ніжняй.

10.2. Крышталічныя палімеры

Ступень крышталізацыі. Палімеры могуць знаходзіцца ў аморфным ці крышталічным стане. *Аморфныя палімеры* ў многім падобныя на вадкасць. Малекулы палімера і іх звенні не ўплываюць на размяшчэнне суседніх малекул ці іх звенняў. Праўда, пры адпаведных умовах (ціску, тэмпературы і г. д.) можа адбывацца самаадвольнае ўпарадкаванне асобных ланцугоў малекул. Гэта звязана з тым, што звенні палімернага ланцуга ў сапраўднасці размяшчаюцца не зусім адвольна, а павернуты пад некаторым вуглом у выніку гнуткасці малекул і вярчальных хістанняў іх сегментаў. Такое ўпарадкаванне можа мець дваякі характар. Калі парадак малекул захоўваецца на адлегласці, сувымяральнай з памерамі самой малекулы (блізкі парадак), то палімер захоўвае асаблівасці аморфнага рэчыва. Калі ж уплыў упарадкавання малекул аказваецца на адлегласці, якая ў шмат разоў перавышае іх памеры (далёкі парадак), то такія вобласці палімера з'яўляюцца *крышталічнымі*. Рыс. 10.4 паясняе становішча палімерных ланцугоў, якія ўтвараюць крышталічныя *1* і аморфныя *2* вобласці палімера. Гэтыя вобласці могуць суіснаваць пры дапамозе доўгіх ланцугоў *3*. Любую агульную ўласцівасць G часткі крышталічнага палімера можна выразіць наступным чынам:



Рыс. 10.4.

$$G = G_{кр} + G_{ам},$$

дзе $G_{кр}$ і $G_{ам}$ — уклады крышталічных і аморфных кампанентаў узору адпаведна. Напрыклад, пры пераходзе палімера з аморфнага стану ў крышталічны шчыльнасць яго ўзрастае. Шчыльнасць ρ часткова крышталічных палімераў ляжыць у інтэрвале паміж шчыльнасцямі аморф-

нага $\rho_{ам}$ і крышталічнага $\rho_{кр}$ кампанентаў. І наадварот, ведаючы шчыльнасць узору ρ, аморфнага $\rho_{ам}$ і крышталічнага $\rho_{кр}$ кампанентаў, можна вылічыць аб'ёмную ступень яго крышталічнасці:

$$X_0 = \frac{\rho - \rho_{ам}}{\rho_{кр} - \rho_{ам}} . \quad (10.2)$$

Ступень крышталічнасці ўзору можна таксама вызначыць праз значэнне энтальпіі:

$$X_{разл} = \frac{H_{ам} - H}{H_{ам} - H_{кр}} ,$$

дзе $X_{разл}$ — разліковая ступень крышталічнасці; $H_{ам}$, $H_{кр}$ і H — энтальпія аморфнага, крышталічнага кампанентаў і ўзору адпаведна.

Крышталізацыя палімераў. Механізм крышталізацыі палімераў прынцыпова такі ж, як і нізкамалекулярных рэчываў. Пры ахаладжэнні расплаву палімера рухомасць малекул памяншаецца. Ланцугі, якія ў расплаве бесперапынна змянялі свае канфармацыі, у інтэрвале зацвярдзявання прымаюць адну пэўную канфармацыю. У залежнасці ад канфармацый, якія прымаюць асобныя ланцугі, і ад прыроды агрэгацыі суседніх макрамалекул палімер ператвараецца (у інтэрвале зацвярдзявання) альбо ў крышталічны, альбо у шклопадобны (аморфны) матэрыял. Для крышталізацыі расплава палімера неабходна, каб палімерныя ланцугі ў расплаве знаходзіліся ў разупарадкаваным стане.

Утварэнне і рост зародкаў крышталізацыі ў расплавах палімераў залежаць ад тэмпературы. Пры паніжэнні тэмпературы імавернасць утварэння ўстойлівых крышталічных зародкаў павялічваецца. Тэмпература палімера, пры якой утвараюцца ўстойлівыя зародкі, з'яўляецца *тэмпературай крышталізацыі* $T_{кр}$ дадзенага расплаву. Пры тэмпературах $T < T_{кр}$ памяншаецца інтэнсіўнасць цеплавога руху і рэзка ўзрастае вязкасць расплава. У дыяпазоне тэмператур, калі вязкасць невысокая, перагрупоўкі малекул яшчэ магчымыя, а цеплавы рух усё менш разбурае ўпарадкаваныя мікравобласці, якія ўтварыліся. Пасля гэтага пачынаецца рост крышталікаў шляхам дыфузіі манамераў ланцуга. Аднак гэты працэс не можа прывесці да поўнай крышталізацыі расплава палімера. Таму атрыманы цвёрды палімер змяшчае як крышталічныя, так і аморфныя вобласці. Гэта тлумачыцца тым, што пры ахаладжэнні адбываецца павелічэнне вязкасці расплаву, перагрупоўка малекул ускладняецца, хуткасць утварэння і росту зародкаў змяншаецца, а потым спыняецца. Пры хуткім ахаладжэнні расплаў палімера зашклоўваецца. Працэс утварэння і росту зародкаў у зашклаваным

палімеры немагчымы. Шклопадобны стан, з'яўляючыся тэрмадынамічна нераўнаважным, можа існаваць бясконца доўга. Акрамя таго, працэс крышталізацыі незавершаны таму, што розныя ўчасткі аднаго і таго ж доўгага палімернага ланцуга дыфузуюць у розныя крышталічныя вобласці і ўдзельнічаюць у працэсе роста крышталікаў.

Крышталізацыя палімераў залежыць ад формы макрамалекул. Расцяжэнню макрамалекул садзейнічае вонкавае расцягвальнае напружанне. Крышталізацыя, што адбываецца ў працэсе адноснай дэфармацыі, назіраецца толькі ў палімерах. Утвораныя пры расцяжэнні крышталі аказваюцца арыентаванымі. У залежнасці ад ступені расцяжэння можна атрымаць узоры палімера рознай ступені крышталічнасці. Пры расцяжэнні палімеры крышталізуюцца хутчэй, чым пры ахалоджванні. Аднак пры зняцці расцягвальнага напружання ў выпадку дастаткова высокіх тэмператур крышталічныя ўтварэнні могуць разбурыцца. Такія працэсы характэрны для каўчуку. У палімерах, якія не крышталізуюцца, расцяжэнне выклікае толькі ўзаемную арыентацыю макрамалекул.

Уплыў ступені крышталічнасці на фізічныя ўласцівасці палімераў. Ад ступені крышталічнасці залежаць такія фізічныя ўласцівасці палімераў, як шчыльнасць, модуль Юнга, цвёрдасць, дыэлектрычная пранікальнасць і цеплаёмістасць. У часткова крышталічным палімеры яго аморфныя і крышталічныя вобласці будуць мець розныя ўласцівасці, нягледзячы на іх аднолькавую хімічную прыроду. Напрыклад, шчыльнасць крышталічных абласцей вышэйшая, чым аморфных. Модуль Юнга ўзрастае з павелічэннем ступені крышталічнасці матэрыялу. Цвёрдасць і трываласць пры крышталізацыі расплава павышаюцца. Аднак эластычнасць, ударатрываласць і разрыўная трываласць памяншаюцца з павелічэннем крышталічных абласцей. З ростам ступені крышталічнасці памяншаецца дыэлектрычная пранікальнасць.

10.3. Прымяненне палімераў

Буйнейшым спажыўцом пластмас з'яўляецца машынабудаванне, у прыватнасці электратэхнічная прамысловасць, аўтамабіле- і прыборабудаванне, цяжкае, энергетычнае, хімічнае і транспартнае машынабудаванне для лёгкай і харчовай прамысловасці, будаўніцтва, медыцына, сельская гаспадарка. Вялікая эканамічная выгада, практычна неабмежаваныя запасы сыравіны і неабходнасць эканоміі каляровых металаў і дэфіцытных сплаваў дазваляюць з году ў год павялічыць выкарыстанне палімераў. У машынабудаванні шырока прымяняюцца крэмнійарганічныя палімеры (як электраізаляцыйны матэрыял), фенольныя прэс-матэрыялы, самацвярдзеючыя вадкія смолы, клеявыя злучэнні, палімерныя матэрыялы ў якасці сувязных у абразіўным інструменце і для вырабу станочных прыстасаванняў, штампаў,

ліцейнай аснасткі, рознай кантрольнай апаратуры, падшыпнікаў слігання, розных перадатачных прыстасаванняў, шківаў і розных рамённых перадач, ушчыльняльных перагародак. Усё большае выкарыстанне знаходзяць палімерныя пакрыцці (антыкаразійныя, дэкаратыўныя, антыфрыкцыённыя, дыэлектрычныя і інш.). Распрацаваны эфектыўныя спосабы іх нанясення. Антыкаразійныя пакрыцці дазваляюць рэзка падоўжыць тэрмін службы агрэгатаў і павялічыць іх надзейнасць.

У транспартным машынабудаванні, напрыклад, вялікую колькасць дэталей для пасажырскіх і грузавых вагонаў, электравозаў, механічнага і дапаможнага абсталявання вырабляюць з пластмас. Пры вырабе вагонаў прымяняюць шклопластыкі, амартызацыйныя гумы і іншыя палімеры. Асабліва шырокае прымяненне пластычныя масы знаходзяць у авіяцыі і на водным транспарце, дзе ад матэрыялаў патрабуецца выключная лёгкасць і ў той жа час значная трываласць.

Палімерныя матэрыялы, якія характарызуюцца высокай даўгавечнасцю, стойкасцю да ўздзеяння агрэсіўных асяроддзяў, добрымі эстэтычнымі і санітарна-гігіенічнымі паказчыкамі, выкарыстоўваюцца і ў будаўніцтве. Паспяхова прымяняюцца драўняна-валакністыя пліты, сінтэтычныя лінолеумы, полістырольныя пліткі і пенапластмасы, фенольныя, карбамідныя, поліэфірныя і эпаксідныя смолы, лёгкія і ячэістыя бетоны з аздабленнем палімернымі пакрыццямі, аб'ёмныя блокі, сантэхкабіны, трубы, сінтэтычныя дахавыя матэрыялы і інш.

У медыцыне палімеры ўжываюцца для вырабу інструментаў (зонды, бужы, катэтары, посуд, шпрыцы, пратэзы і да т. п.) і функцыянальнага замяшчэння розных органаў і тканак арганізма. Першы напрамак мае на ўвазе выкарыстанне палімерных матэрыялаў пры вытворчасці масавых вырабаў. Палімеры прымяняюцца пры стварэнні пратэзаў клапанаў сэрца, пластыцы скурнай тканкі, бакавым замяшчэнні сасудзістай сценкі пасля выдалення тромбаў, пры ўмацаванні сценкі або перагародкі сэрца і інш. У гэтых выпадках палімерная тканіна служыць надзейным каркасам, на якім аднаўляюцца тканкі арганізма. Палімерную масу выкарыстоўваюць пры стварэнні розных кровазаменнікаў. Асобная роля належыць біялагічным клеям на аснове палімераў.

Палімеры і вырабы з іх паспяхова прымяняюцца ў сельскай гаспадарцы, напрыклад празрыстыя плёнкі ў раслінаводстве. Выкарыстоўваюцца палімеры ў меліярацыі жывёлагадоўлі і ветэрынарыі.

Пры вытворчасці тавараў народнага спажывання таксама ўжываюцца пластмасы і сінтэтычныя смолы. Тэрмапласты выкарыстоўваюцца для выпуску ўпаковачных матэрыялаў і тары. Палімерныя матэрыялы прымяняюцца для расфасоўкі харчовых прадуктаў, у вытворчасці халадзільнікаў, тэлевізараў, у абутковай, скургалантарэйнай і швейнай вытворчасці.

Высокаэластычныя палімерныя матэрыялы і гуматэхнічныя вырабы валодаюць здольнасцю падвяргацца абарачальным дэфармацыям у шырокім тэмпературным інтэрвале. Напрыклад, каўчук ужываецца ў шыннай прамысловасці, у вытворчасці гуматэхнічных вырабаў, абутку, штучнай скуры, плёначных, азбестатэхнічных, пластмасавых матэрыялаў і інш.

Шырока распаўсюджаны лакі, фарбы, грунты, шпаклёўкі і хімічна ўстойлівыя матэрыялы, якія выкарыстоўваюцца для дэкаратыўных і ахоўных пакрыццяў. Для вытворчасці парашковых фарбаў прымяняюць полімерызацыйныя (поліэтыленавыя, поліамідныя і інш.) і палікандэнсацыйныя смолы (эпаксідныя, алкідныя і інш.) і г. д.

15 Зак. 5541

11. ГАЗАДЫНАМІКА

Пры вывучэнні гідрадынамікі мы лічылі, што ідэальны газ або ідэальная вадкасць рухаюцца з малымі хуткасцямі, і не бралі пад увагу сціскальнасць газу (або вадкасці); не ўлічвалі ўнутраную энергію газу (або вадкасці), паколькі адбываўся ізатэрмічны працэс. У газадынаміцы будзем разглядаць рух ідэальнага газу з хуткасцю v, блізкай да хуткасці гуку c, або з хуткасцю, якая перавышае яе. Пры такіх хуткасцях руху ідэальнага газу неабходна ўлічваць яго сціскальнасць, змяненне ўнутранай энергіі, г. зн. тэмпературы. Пры вялікіх хуткасцях узнікае шэраг новых з'яў, разгледзім некаторыя з іх.

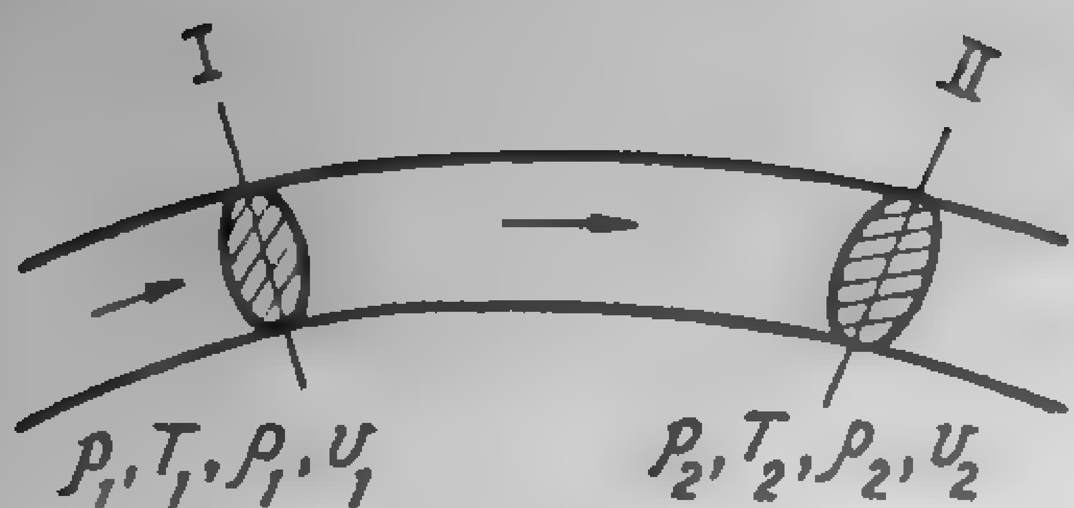
11.1. Работа цячэння газавага патоку

У агульным выпадку вонкавая работа супраць сіл ціску $A_{вон}$ для газу, які рухаецца, можа складацца з работы выцяснення $\delta A_{выц}$ і тэхнічнай работы $\delta A_{тэх}$:

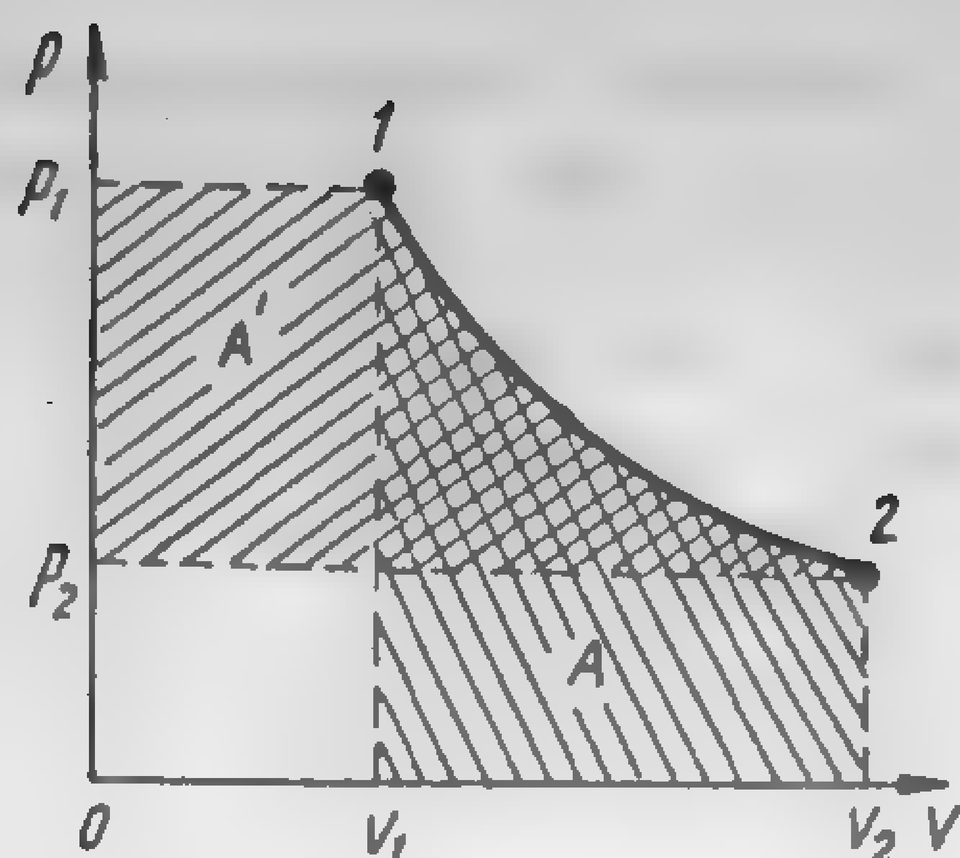
$$\delta A_{вон} = \delta A_{выц} + \delta A_{тэх} . \tag{11.1}$$

Работа $\delta A_{выц}$ у сваю чаргу складаецца з работы пашырэння δA і работы па пераадоленню сіл інерцыі і трэння, звязанай з перамяшчэннем газу па канале, якая называецца работай праштурхоўвання $\delta A'$.

Тэхнічнай работай называецца работа сілы рэакцыі газу, які рухаецца, у рухомым канале. Сілы рэакцыі газу на сценкі канала ўзнікаюць толькі пры цячэнні яго па канале з лінейным або вуглавым паскарэннем. Работа гэтай сілы мае месца толькі пры перамяшчэнні канала. Прыкладам тэхнічнай работы з'яўляюцца цягавая работа па перамяшчэнні лятальнага апарата, работа газавай турбіны, кампрэсара, калі канал з газам (сапло або рабочае кола турбіны ці кампрэсара) перамяшчаецца ў прасторы. Ва ўсіх выпадках работу вонкавых сіл



Рыс. 11.1.



Рыс. 11.2.

над газам лічаць адмоўнай (сціскание, паскарэнне газу), а работу, якую выконвае газ пры пашырэнні, тармажэнні, — дадатнай. Калі газ рухаецца, то, як было сказана вышэй, акрамя работы пашырэння, ён можа выконваць яшчэ работу праштурхоўвання.

Для атрымання агульнага выразу работы выцяснення разгледзім замацаваны канал адвольнага сячэння (рыс. 11.1), па якім газ рухаецца з паскарэннем. Цячэнне аднароднае, усталяванае. Тады

$$\delta A_{\text{выц}} = d(pV) = pdV + Vdp\,, \tag{11.2}$$

дзе першы складнік — элементарная работа пашырэння δA, а другі — элементарная работа праштурхоўвання $\delta A'$. Пасля інтэгравання (11.2) ад стану *1* да стану *2* атрымаем

$$A_{\text{выц}} = \int_{V_1}^{V_2} pdV + \int_{p_1}^{p_2} Vdp = A + A'\,.$$

Як вядома, работа пашырэння газу A графічна ў сістэме каардынат p,V паказваецца плошчай фігуры $1-2-V_2-V_1-1$ (рыс. 11.2), а работа праштурхоўвання A' — плошчай фігуры $1-2-p_2-p_1-1$. Пры гэтым работа, звязаная са змяншэннем ціску, якая ідзе на павелічэнне хуткасці патоку і пераадоленне трэння, лічыцца адмоўнай, а з павышэннем ціску — дадатнай.

11.2. Асноўныя раўнанні цячэння газавага патоку па каналах

Разгледзім стацыянарнае раўнанне цячэння газу па каналах пераменнага сячэння. Будзем лічыць, што пры такім цячэнні мяняюцца характарыстыкі газу ў канале паміж пунктамі прасторы. Высветлім, як трэба змяняць сячэнне канала, каб хуткасць патоку павялічвалася.

Раўнанне першага пачатку тэрмадынамікі з'яўляецца раўнаннем балансу энергіі. Калі да газу масай m падвесці бясконца малую колькасць цеплыні δQ, то частка гэтай цеплыні можа ператварыцца ў работу супраць вонкавых сіл супраціўлення $\delta A_{\text{вон}}$, а астатняя частка пойдзе на змяненне ўласнай энергіі газу δE:

$$\delta Q = \delta E + \delta A_{\text{вон}} \tag{11.3}$$

У сваю чаргу змяненне ўласнай энергіі

$$\delta E = dU + \delta E_k + \delta E_p , \tag{11.4}$$

дзе

$$\delta E_k = md\left(\frac{v^2}{2}\right), \quad \delta E_p = mgdh . \tag{11.5}$$

З улікам судачыненняў (11.4) і (11.5) раўнанне першага пачатку тэрмадынамікі (11.3) у разгорнутым выглядзе для газу масай m у дыферэнцыйнай форме мае выгляд

$$\delta Q = dU + md\left(\frac{v^2}{2}\right) + mgdh + \delta A_{\text{вон}} . \tag{11.6}$$

Падставім у (11.6) замест $\delta A_{\text{вон}}$ значэнне згодна з выразамі (11.1), (11.2) і атрымаем агульнае раўнанне першага пачатку тэрмадынамікі ў дэферэнцыйнай форме для газу масай m:

$$\delta Q = dU + md\left(\frac{v^2}{2}\right) + mgdh + d(pV) + \delta A_{\text{тэх}} .$$

Тое ж раўнанне для 1 кг газу

$$\delta Q = dU + d\left(\frac{v^2}{2}\right) + gdh + d(pV) + \delta A_{\text{тэх}} , \tag{11.7}$$

дзе Q, U, V, $A_{\text{тэх}}$ — адпаведныя ўдзельныя велічыні, аднесеныя да 1 кг газу.

Звычайна змяненне вонкавай патэнцыяльнай энергіі невялікае ў параўнанні з іншымі складнікамі. Таму можна меркаваць, што $gdh \approx \approx 0$. Пры цячэнні газу па нерухомым канале $\delta A_{тэх} = 0$. З улікам сказанага раўнанне (11.7) прыме выгляд

$$\delta Q = dU + d\left(\frac{v^2}{2}\right) + d(pV). \tag{11.8}$$

Пры нерухомым газе $d(v^2/2) = 0$, $\delta A'_{тэх} = Vdp = 0$. Тады адзіным відам работы для нерухомага газу з'яўляецца работа пашырэння $\delta A = = pdV$. Раўнанне (11.8) можна запісаць

$$\delta Q = dU + pdV. \tag{11.9}$$

Формулы (11.7), (11.8) і (11.9) у інтэгральнай форме адпаведна маюць наступны выгляд:

$$Q = U_2 - U_1 + \frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2} + g(h_2 - h_1) + p_2V_2 - p_1V_1 + A_{тэх};$$

$$Q = U_2 - U_1 + \frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2} + p_2V_2 - p_1V_1;$$

$$Q = U_2 - U_1 + \int_{V_1}^{V_2} pdV = \Delta U + A.$$

У тэрмадынаміцы, акрамя ўнутранай энергіі U, шырока выкарыстоўваецца яшчэ адна функцыя газу — энтальпія H:

$$H = U + pV. \tag{11.10}$$

Дыферэнцыял выразу (11.10)

$$dH = dU + pdV + Vdp. \tag{11.11}$$

У выніку формулы (5.54 а) дыферэнцыял энтальпіі dH для ідэальнага газу можна запісаць у наступным выглядзе:

$$dH = \frac{m}{M}C_p dT = m\frac{\gamma}{\gamma - 1}\frac{R}{M}dT. \tag{11.11 а}$$

Выкарыстоўваючы судачыненне (11.11), можна запісаць раўнанне першага пачатку тэрмадынамікі праз энтальпію:

для $m = 1$ кг рухомага патоку газу ў нерухомым канале з формулы (11.8)

$$\delta Q = dH + d\left(\frac{v^2}{2}\right), \qquad (11.12)$$

для $m = 1$ кг нерухомага газу з выразу (11.9)

$$\delta Q = dH - Vdp. \qquad (11.13)$$

Раўнанне энергіі (11.12) мае выгляд для адыябатнага цячэння газавага патоку:

$$dH + d\left(\frac{v^2}{2}\right) = 0 \qquad (11.14)$$

і для ідэальнага газу з улікам формулы (11.11 а)

$$\frac{v_2^2 - v_1^2}{2} + \frac{\gamma}{\gamma - 1}\,\frac{R}{M}(T_2 - T_1) = 0\,. \qquad (11.14\text{ а})$$

З формулы (11.14) вынікае, што пры адыябатным цячэнні газу па каналах і пры адсутнасці тэхнічнай работы павелічэнне хуткасці ($dv > 0$) суправаджаецца памяншэннем яго энтальпіі ($dH < 0$) і, такім чынам, тэмпературы ($dT < 0$). Тармажэнне газу ($dv < 0$) прыводзіць да павелічэння энтальпіі ($dH > 0$) і росту тэмпературы ($dT > 0$).

Супастаўляючы раўнанні (11.12) і (11.13), атрымліваем раўнанне Бернулі ў дыферэнцыйнай форме для сціскаемай вадкасці (газу):

$$d\left(\frac{v^2}{2}\right) = -Vdp$$

або

$$Vdp + d\left(\frac{v^2}{2}\right) = 0\,. \qquad (11.15)$$

З раўнання (11.15) вынікае, што хуткасць газу павялічваецца ($dv > 0$) толькі пры паніжэнні ціску ($dp < 0$). Наадварот, тармажэнне газу ($dv < 0$) пры адсутнасці трэння прыводзіць да павышэння ціску ($dp > 0$).

Рух газавага патоку можа быць стацыянарным і нестацыянарным. *Стацыянарным* называецца такі рух газавага патоку, калі яго хуткасць

у якім-небудзь пункце дадзенага сячэння застаецца нязменнай у часе. Інакш кажучы, пры праходжанні газам розных сячэнняў S канала мае месца закон захавання масы. Разгледзім рыс. 11.1, на якім паказана стацыянарнае цячэнне патоку газу. Для кожнага сячэння ціск p, тэмпература T, шчыльнасць ρ і хуткасць v лічацца пастаяннымі ў любым пункце.

Пры неўсталяваным руху газу ў ім дзейнічаюць сілы вязкасці, якія ў выніку ўнутранага трэння тармозяць часцінкі, што рухаюцца хутка, і паскараюць тыя, што рухаюцца павольна.

Для стацыянарнага рэжыму цячэння газу справядлівае раўнанне неразрыўнасці для сціскальнай вадкасці

$$m_1 = m_2 = \rho_1 v_1 S_1 = \rho_2 v_2 S_2$$

або

$$m = \rho v S = \frac{vS}{V} = \text{const} \ , \qquad (11.16)$$

дзе ρ — шчыльнасць газу; S — плошча папярочнага сячэння канала; V — удзельны аб'ём: $V = 1/\rho$.

Пры ρ = const атрымаем для ідэальнага газу з выразу (11.16) раўнанне неразрыўнасці струменю: vS = const.

Дапусцім, што газ цячэ ў канале дастаткова хутка, г. зн. без цеплаабмену са сценкамі канала. У гэтым выпадку працэс будзе адыябатны. Тады да атрыманых формул неабходна далучыць раўнанні адыябаты:

$$pV^{\gamma} = \text{const} ; \qquad (11.17)$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} ;$$

$$\frac{T}{\rho^{\gamma-1}} = \text{const} .$$

Вывучэнне працэсаў руху газаў па каналах мае вялікае практычнае значэнне. Гэтыя працэсы ажыццяўляюцца ў многіх цеплавых машынах, апаратах і прыборах. Прыкладам такога руху з'яўляецца цячэнне газу па трубаправодах, па трактах рэактыўнага рухавіка, кампрэсара ці турбіны. У рэактыўным рухавіку энергія, якая падводзіцца да рабочага цела, ператвараецца ў кінетычную энергію газавага патоку, што выкідваецца з рухавіка. Тэорыя цячэння газавага патоку з'яўляецца асновай для разліку газавых турбін, кампрэсараў, рэактыўных рухавікоў, энергетычных установак і г. д.

11.3. Выцяканне газаў з соплаў. Крытычная хуткасць

Каналы, у якіх адбываецца павелічэнне газавага патоку, называюцца сопламі. У соплах унутраная энергія ператвараецца ў кінетычную, г. зн. хуткасць узрастае ($dv > 0$), ціск, унутраная энергія, тэмпература і энтальпія памяншаюцца ($dp < 0$, $dU < 0$, $dT < 0$, $dH < 0$).

Форма профілю сапла залежыць ад рэжыму цячэння газавага патоку. Вызначым залежнасць плошчы папярочнага сячэння канала ад ліку Маха. *Лікам Маха* называецца стасунак хуткасці патоку v да мясцовай хуткасці гуку c у ім:

$$M = \frac{v}{c}. \tag{11.18}$$

Лік Маха M з'яўляецца меркай сціскальнасці паветра і характарыстыкай хуткасці. Пры дагукавым рэжыме цячэння ($M < 1$) хуткасць газавага патоку меншая за мясцовую хуткасць гуку ($v < c$), а пры звышгукавым рэжыме цячэння ($M > 1$) — большая за мясцовую хуткасць гуку ($v > c$). Пры хуткасцях цячэння патоку газу, якія адпавядаюць лікам $M \approx 0{,}3$—$0{,}5$, сціскальнасць газу практычна не праяўляецца. Пры большых хуткасцях сціскальнасць газу становіцца прыкметнай; адбываецца якаснае змяненне стану газавага патоку.

Для вызначэння залежнасці S ад M прадыферэнцуем раўнанне непарыўнасці (11.16):

$$m dV = S dv + v dS. \tag{11.19}$$

Падзелім пачленна формулу (11.19) на (11.16), атрымаем

$$\frac{dS}{S} = \frac{dV}{V} - \frac{dv}{v}. \tag{11.20}$$

Прадыферэнцуем пачленна раўнанне адыябаты (11.17):

$$V^{\gamma} dp + \gamma p V^{\gamma-1} dV = 0.$$

Адкуль

$$\frac{dV}{V} = -\frac{dp}{\gamma p}. \tag{11.21}$$

З раўнання Бернулі (11.15) вынікае, што

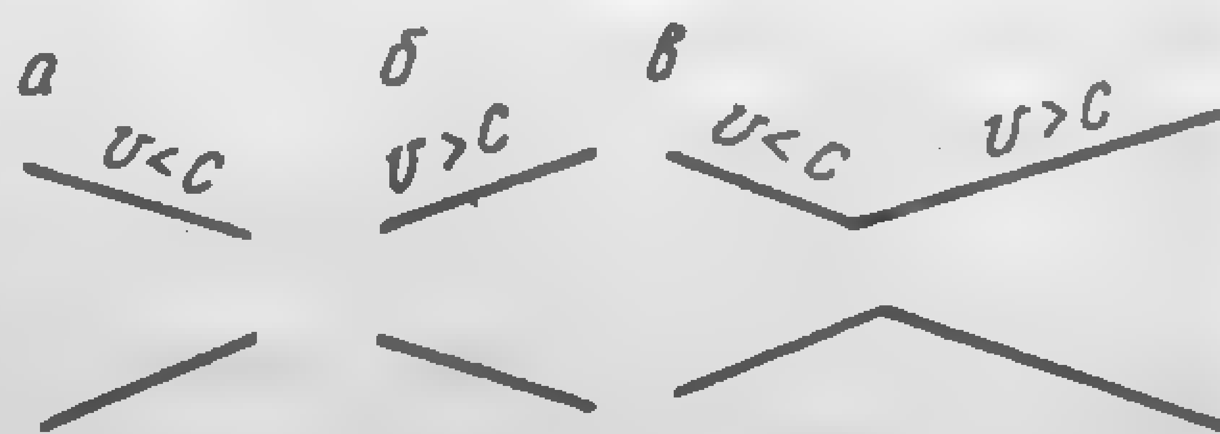
$$\frac{dv}{v} = -\frac{Vdp}{v^2}. \qquad (11.22)$$

Падставім значэнні dV/V і dv/v з выразаў (11.21) і (11.22) у правую частку раўнання (11.20) і выкарыстаем выразы (3.49) і (11.18). Атрымаем:

$$\frac{dS}{S} = -\frac{\gamma pV - v^2}{\gamma v^2}\frac{dp}{p} = \frac{c^2 - v^2}{\gamma v^2}\frac{dp}{p} =$$

$$= \frac{1 - M^2}{\gamma M^2}\frac{dp}{p} \qquad (11.23)$$

З формулы (11.23) вынікае, што характар змянення профілю сапла залежыць ад знака велічыні $1—M^2$. Пры дагукавым цячэнні газу па канале $v < c$, $M < 1$ і, такім чынам, $dS < 0$. Гэта значыць, што сапло мае форму канала, які звужаецца (дагукавое сапло). У выпадку звышгукавога цячэння газу $v > c$, $M > 1$, ■ пры $\Delta p < 0$ велічыня $dS > 0$. Іншымі словамі, сапло мае форму канала, які пашыраецца (звышгукавое сапло). З раўнання (11.23) вынікае, што на ўваходзе ў звышгукавое сапло хуткасць газу павінна быць роўнай хуткасці гуку. Таму для ператварэння дагукавога патоку ($v < c$) у звышгукавы ($v > c$) неабходна выкарыстоўваць камбінаванае сапло (сапло Лаваля). На рыс. 11.3 паказаны схемы дагукавога (*а*), звышгукавога (*б*) і сапло Лаваля (*в*). *Сапло Лаваля* складаецца са звужальнага сапла, у якім газ паскараецца да хуткасці, роўнай хуткасці гуку, і пашыральнага, у якім паток паскараецца да звышгукавой хуткасці. Сячэнне сапла Лаваля, у якім дасягаецца хуткасць патоку, роўная хуткасці гуку, называецца *крытычным сячэннем.* Хуткасць патоку ў крытычным сячэнні называецца крытычнай $v_{кр}$, а тэмпература патоку — крытычнай $T_{кр}$. У крытычным сячэнні $v_{кр} = c_{кр}$. Як вядома, хуткасць гуку — гэта хуткасць распаўсюджвання малых адхіленняў у асяроддзі:



Рыс. 11.3.

$$c^2 = \frac{dp}{d\rho}. \qquad (11.24)$$

У выпадку малых гукавых адхіленняў працэс сціскання і пашырэння ў гукавой хвалі можна лічыць адыябатным. Тады, згодна з раўнаннем адыябаты $T/\rho^{\gamma-1} = \text{const}$ па формуле (11.24) атрымаем для $m = 1$ кг

$$c = \sqrt{\gamma p V} = \sqrt{\frac{\gamma R T}{M}} . \tag{11.25}$$

З формулы (11.25) вынікае, што хуткасць гуку ў сапле змяншаецца са змяншэннем тэмпературы. Крытычная хуткасць

$$v_{\text{кр}} = \sqrt{\frac{\gamma R T_{\text{кр}}}{M}} . \tag{11.26}$$

Крытычная тэмпература $T_{\text{кр}}$ залежыць ад тэмпературы тармажэння патоку T_1^* :

$$T_{\text{кр}} = \frac{2}{\gamma + 1} T_1^* . \tag{11.27}$$

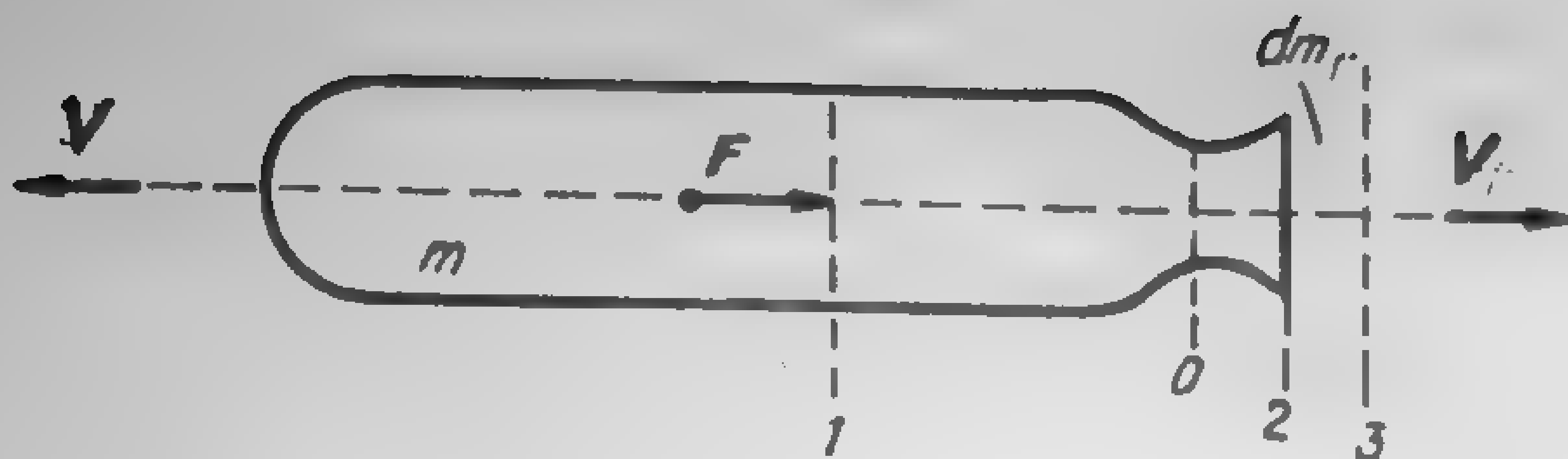
Такім чынам, крытычная хуткасць газавага патоку

$$v_{\text{кр}} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma + 1} \frac{R T_1^*}{M}} .$$

Трэба адзначыць, што $v_{\text{кр}}$ і $T_{\text{кр}}$ залежаць ад прыроды газу і яго пачатковага стану, г. зн. ад значэння параметра тармажэння T_1^* .

11.4. Прынцып руху ракет

Разгледзім рух ракеты ў прасторы без уліку гравітацыі і супраціўлення навакольнага асяроддзя. На рыс. 11.4 паказана схема ракеты, у якой вобласць *1—0* запоўнена палівам (сячэнне *0* — крытычнае сячэнне). Газы, якія ўтвараюцца ў выніку яго гарэння, выкідваюцца з выхадной адтуліны *2* сапла ракеты з хуткасцю $\vec{v}_{\text{г}}$ у навакольную прастору. Няхай у некаторы момант часу маса яе будзе m, а хуткасць $\vec{v}$. За малы прамежак часу dt з камеры ракеты выцякае з хуткасцю $\vec{v}_{\text{г}}$ газ масай $dm_{\text{г}}$ (маса выкінутага газу заключана паміж сячэннямі *2—3*). За кошт гэтага маса ракеты паменшыцца і будзе роўная $m - dm$, прычым $dm_{\text{г}} = -dm$. Хуткасць ракеты павялічыцца і складзе $\vec{v} + d\vec{v}$. Для тэрмадынамічнай сістэмы ракета — выкінутыя газы будзе выконвацца закон захавання імпульсу:



Рыс. 11.4.

$$d(m\mathrm{v}) + \mathrm{v}_г\, dm_г = 0\,. \qquad (11.28)$$

Улічваючы, што $d(m\mathrm{v}) = md\mathrm{v} + \mathrm{v}dm$ і $dm_г = -\, dm$, пасля памнажэння левай і правай частак раўнання (11.28) на $1/dt$ атрымаем

$$m\frac{d\mathrm{v}}{dt} = (\mathrm{v}_г - \mathrm{v})\frac{dm}{dt}\,. \qquad (11.29)$$

Абазначым $\mathrm{v}_г - \mathrm{v} = \mathrm{v}_{ад}$ — хуткасць руху газу адносна ракеты. Тады формула (11.29) прыме выгляд

$$m\frac{d\mathrm{v}}{dt} = \mathrm{v}_{ад}\frac{dm}{dt}\,. \qquad (11.30)$$

Гэта адно з асноўных раўнанняў руху цела пераменнай масы — раўнанне І. В. Мяшчэрскага.

Пры палёце ракеты з працуючым рухавіком $dm/dt < 0$, г. зн. яе маса памяншаецца. Таму $d\mathrm{v}/dt$ і $\mathrm{v}_{ад}$ накіраваны ў супрацьлеглыя бакі. З улікам сказанага выраз (11.30) можна запісаць:

$$m\frac{dv}{dt} = -\, v_{ад}\frac{dm}{dt}\,. \qquad (11.31)$$

Няхай рэжым работы рухавіка будзе такім, што $v_{ад} = \mathrm{const}$. Тады, памножыўшы (11.31) на dt/m, атрымаем

$$dv = -\, v_{ад}\, d\ln m\,. \qquad (11.32)$$

У пачатковы момант часу ($t = 0$) хуткасць будзе v_0, а маса ракеты m'. У канцы згарання паліва маса стане роўнай m. Інтэгруючы формулу (11.32), знойдзем

$$v_{max} = v_{ад} \ln \frac{m'}{m} + v_0 , \quad (11.33)$$

дзе $m' = m_п + m_р + m_к$; $m = m_р + m_к$ ($m_п$ — маса паліва; $m_р$ — маса рухавіка разам з корпусам ракеты; $m_к$ — карысная маса).

Формула (11.33) з'яўляецца адной з асноўных формул К. Э. Цыялкоўскага для рэактыўнага рухавіка.

Формула (11.33) прыме выгляд

$$v_{max} = v_{ад} \ln \frac{m_п + m_р + m_к}{m_р + m_к} + v_0$$

або

$$v_{max} = v_{ад} \ln (1 + Z) + v_0 . \quad (11.34)$$

Велічыня $Z = m_п / m_р + m_к$ называецца *лікам Цыялкоўскага.*

Калі пры $t = 0$ пачатковая хуткасць $v_0 = 0$, то формулу (11.34) можна запісаць

$$v_{max} = v_{ад} \ln (1 + Z) . \quad (11.35)$$

З раўнання (11.35) вынікае, што максімальная хуткасць ракеты ўзрастае па меры згарання паліва і павелічэння ліку Цыялкоўскага. Напрыклад, для шматлікіх канструкцый Z дасягае 9—10, а адносная хуткасць ракеты складае 3500—4000 м/с.

Формула (11.35) была выведзена для ракеты, якая рухаецца ў прасторы, без уліку сілы цяжару і сілы супраціўлення навакольнага асяроддзя. Таму яе выкарыстоўваюць для набліжанай ацэнкі стартавай максімальнай хуткасці.

Важнай характарыстыкай ракеты з'яўляецца сіла цягі, якая разганяе ракету пры палёце, г. зн. з'яўляецца рухальнай сілай. Для вызначэння сіла цягі выкарыстаем формулу (11.31), дзе $m \frac{dv}{dt} = ma$ (a — паскарэнне ракеты) — сіла цягі f, а $\frac{dm}{dt} = \dot{m}_п$ — расход паліва ў адзінку часу. Тады формула (11.31) прыме выгляд

$$f = - v_{ад} \dot{m}_п . \quad (11.36)$$

У залежнасці ад прызначэння ракетныя рухавікі могуць развіваць цягу ад сотых доляў да дзесяткаў мільёнаў ньютанаў.

Удзельная цяга — гэта цяга рухавіка, аднесеная да секунднага вагавога расходу рабочага цела:

$$f_у = \frac{f}{P} = \frac{f}{mg_0} . \quad (11.37)$$

Удзельная цяга $f_у$ вызначаецца ў першую чаргу хуткасцю выцякання газаў $v_г$, якая залежыць ад уласцівасцей паліва і канструкцыйных асаблівасцей рухавіка.

Для вадкасных рухавікоў уведзены яшчэ адзін параметр — удзельны імпульс цягі $I_у$:

$$I_у = \frac{f}{m} . \quad (11.38)$$

У сувязі з вялікім расходам рабочага цела і абмежаванымі яго запасамі на борце час работы ракетных рухавікоў параўнальна невялікі (напрыклад, для вадкасных рухавікоў ён звычайна меншы за 10 хвілін).

11.5. Некаторыя фізічныя з'явы, якія складаюць аснову работы ракетнага рухавіка

Для апісання руху газаў у ракетным рухавіку выкарыстаем раўнанне Бернулі для несціскальнасці ідэальнай вадкасці:

$$\frac{\rho v^2}{2} + p = \text{const} , \quad (11.39)$$

дзе p — ціск газу ў трубе.

Формула (11.39) выражае закон захавання механічнай энергіі адносна адзінкі аб'ёму газу. Пры вялікіх хуткасцях цячэння шчыльнасць газу мяняецца, таму ў дадзеным выпадку неабходна ўлічваць змяненне ўнутранай энергіі газу. У выніку разважанняў атрымаем раўнанне Бернулі для масы m = 1 кг:

$$\frac{1}{2} v^2 + \frac{p}{\rho} + U = \text{const} , \quad (11.40)$$

дзе U — унутраная энергія адзінкі масы газу.

Для ідэальнага газу з улікам, што $V = 1/\rho$ з'яўляецца аб'ёмам адзінкі масы, можна запісаць

$$\frac{p}{\rho} = \frac{pV}{\rho V} = \frac{RT}{M}\ ; \tag{11.41}$$

$$U = \frac{C_V T}{M}\ , \tag{11.42}$$

дзе M — малярная маса; C_V — малярная цеплаёмістасць газу пры пастаянным аб'ёме.

Раўнанне (11.40) з улікам (11.41) і (11.42) можна перапісаць:

$$\frac{1}{2}v^2 + \frac{(C_V + R)\,T}{M} = \text{const}\ . \tag{11.43}$$

З формулы (11.43) вынікае, што пры змяненні хуткасці газу можа змяніцца яго тэмпература. Акрамя таго, у розных месцах канала з аднолькавымі сячэннямі хуткасць цячэння газу можа аказацца рознай.

Разгледзім сячэнні *1* і *2* (рыс. 11.4). У сячэнні *1* у выніку гарэння паліва ўтвараюцца газы з тэмпературай T_1 і хуткасцю $v_{\text{г}} = 0$. Яны з сапла ракеты (сячэнне *2*) выкідваюцца з адноснай хуткасцю $v_{\text{г}}$ і тэмпературай T_2 (рыс. 11.4). З улікам абазначэнняў, выкарыстаўшы раўнанне (11.43), атрымаем

$$\frac{(C_V + R)T_1}{M} = \frac{1}{2}v_{\text{г}}^2 + \frac{C_V + R}{M}T_2$$

або

$$\frac{v_{\text{г}}^2}{2} = \frac{C_V + R}{M}T_1\frac{T_1 - T_2}{T_1}\ . \tag{11.44}$$

Велічыня $(T_1 - T_2)/T_1$ уяўляе сабой цеплавы ККДз η, а $C_V = R/(\gamma - 1)$. Тады $C_V + R = R\gamma/(\gamma - 1)$. Падставім у (11.44) замест $(C_V + R)$ і $(T_1 - T_2)/T_1$ іх значэнні:

$$v_{\text{г}} = \sqrt{\frac{2\gamma R\eta}{(\gamma - 1)M}T_1}\ . \tag{11.45}$$

Для ракет са звычайнымі паліўнымі сумесямі M = 0,03 кг/моль, $T_1 \approx 3000$ K і $\gamma \approx 1{,}2$. Вызначым па формуле (11.45) у ідэальным выпадку (адыябатны працэс, ідэальныя ўласцівасці газавага асяроддзя) хуткасць выцякання газаў з сапла ракеты. Яна прыкладна роўная

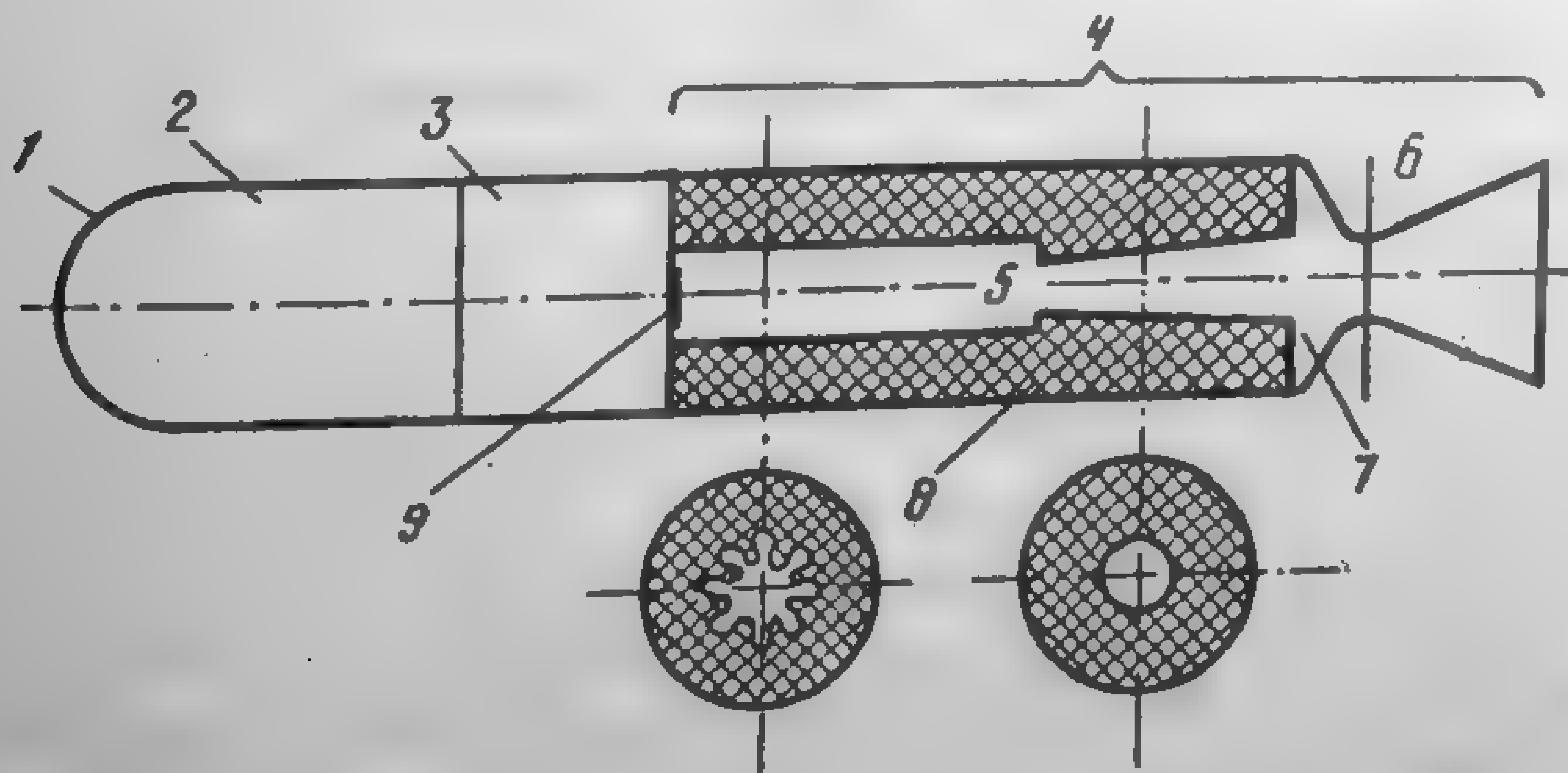
3000 м/с. Хуткасць гуку ў газе пры тых жа даных $c = \sqrt{\gamma R T_1 / M} =$ $= 1000$ м/с. Такім чынам, хуткасць выцякання газаў з сапла ракеты большая за хуткасць гуку.

11.6. Ракетныя рухавікі

У ракетных рухавіках паскарэнне рабочага цела можа быць ажыццёўлена за кошт хімічнай, ядзернай, сонечнай ці электрычнай энергіі. Калі выкарыстоўваецца хімічная энергія, вылучэнне цеплыні адбываецца ў камеры згарання, а паскарэнне рабочага цела — у сапле. Рабочае цела знаходзіцца ў цвёрдым стане ў камеры згарання або падаецца ў вадкім выглядзе з бакоў. Рухавікі першага тыпу называюцца ракетнымі рухавікамі цвёрдага паліва, другога тыпу — вадкаснымі. Калі рабочае цела награецца пры дапамозе цеплыні, што вылучаецца пры ядзерных рэакцыях, то такі рухавік з'яўляецца ядзерным. Рабочаму целу ракетнага рухавіка можна надаць паскарэнне ў выніку яго награвання ў сонечных установках. Такія рухавікі называюцца сонечнымі. Існуюць ракетныя рухавікі, у якіх награванне рабочага цела або яго непасрэднае паскарэнне ажыццяўляецца за кошт электрычнай энергіі. Яны называюцца электраракетнымі.

Ракетныя рухавікі цвёрдага паліва значна прасцейшыя па канструкцыі і больш танныя, чым вадкасныя. Тым не менш вадкасныя рухавікі маюць шырокае распаўсюджванне. Гэта абумоўлена тым, што яны больш эканамічныя, дазваляюць рэгуляваць цягу ў шырокіх межах і ў многіх выпадках забяспечваюць магчымасць шматразовага ўключэння ў ходзе палёту.

Разгледзім больш падрабязна цвёрдапаліўныя і вадкасныя ракетныя рухавікі. На рыс. 11.5 паказана схема ракеты з цвёрдапаліўным ракетным рухавіком. Яна складаецца з ракетнага рухавіка *4* і галоўнага абцякальніка *1* для засцярогі карыснай нагрузкі (касмічнага апарата)

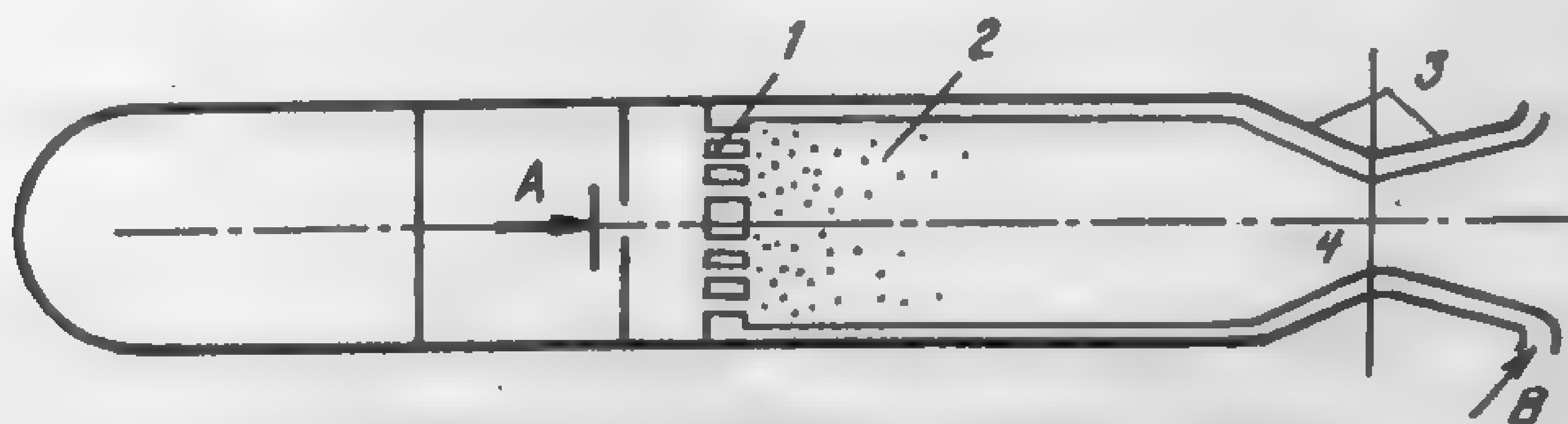


Рыс. 11.5.

ад цеплавых і аэрадынамічных нагрузак на ўчастку вывядзення, г. зн. пры палёце ў шчыльных слаях атмасферы. Звычайна галоўны абцякальнік скідваецца пасля падняцця ракеты-носьбіта на вышыню, дзе шчыльнасць паветра малая. Унутры вонкавай абалонкі ракеты размяшчаюцца паліўныя зарады *8*, яны могуць быць тарцовага ці канальнага гарэння. Зарад тарцовага гарэння загараецца з боку сапловай установкі. Полымя зарада паступова распаўсюджваецца ў бок пярэдняй часткі рухавіка. Пры гэтым корпус ракеты моцна награецца. У зарадах канальнага гарэння па ўсёй даўжыні паліўнай шашкі фарміруецца канаўка *5*. Пры загаранні зараду ў месцы *9* канаўка дазваляе падтрымліваць прыкладна аднолькавую хуткасць гарэння на працягу ўсяго часу работы рухавіка. Гарэнне зарада адбываецца раўнамерна па ўсёй яго даўжыні. Час дзеяння цвёрдапаліўных ракетных рухавікоў дасягае 120—130 с. Усе прыборы і электронныя блокі сістэмы кіравання размяшчаюцца ў спецыяльным прыборным адсеку *3*. Адсек карыснай нагрузкі *2* звычайна размяшчаецца ў самай верхняй частцы ракеты. Тут знаходзяцца розныя прыборы і навукова-даследчая апаратура і сістэмы бяспечнага вяртання на Зямлю. У якасці карыснай нагрузкі ракет-носьбітаў могуць служыць спадарожнікі ці касмічныя караблі з экіпажам на борце.

Любы ракетны рухавік мае сапло Лаваля. Высокатэмпературныя прадукты згарання накіроўваюцца ў частку *7* сапла, якая звужаецца. У сячэнні сапла з мінімальнай плошчай *6* (крытычнае сячэнне) паток разганяецца да гукавой хуткасці. Пасля гэтага далейшы разгон патоку можа адбывацца толькі пры павелічэнні папярочнага сячэння сапла.

У сучасных ракетах-носьбітах і касмічных апаратах шырока прымяняюцца вадкасныя ракетныя рухавікі (рыс. 11.6). Для ахалоджвання



Рыс. 11.6.

вадкасных ракетных рухавікоў выкарыстоўваецца адзін з кампанентаў паліва. Часцей за ўсё для гэтага прымяняецца гаручае, якое з'яўляецца нейтральным у адносінах да матэрыялу камеры згарання і не ўступае з ім у хімічныя рэакцыі нават пры высокай тэмпературы. Перад паступленнем у камеру адзін з кампанентаў паліва праходзіць паміж яе ўнутранай і вонкавай сценкамі. Пры гэтым у прасторы паміж сценкамі камеры згарання не павінны ўтварацца застойныя зоны.

Працэс ахалоджвання арганізуецца пры дапамозе вялікай колькасці паліва, таму яно не паспявае награвацца да высокіх тэмператур і не закіпае. У камеры праз прыстасаванні *A* і *B* паступаюць кампаненты паліва (гаручае і акісляльнік). З дапамогай фарсуначнай галоўкі *1* у камеры згарання *2* адбываецца згаранне кампанентаў паліва. Утвораны паток гарачых газаў накіроўваецца ў сапловую частку *3* і праходзіць праз крытычнае сячэнне *4*.

11.7. Віды ракет

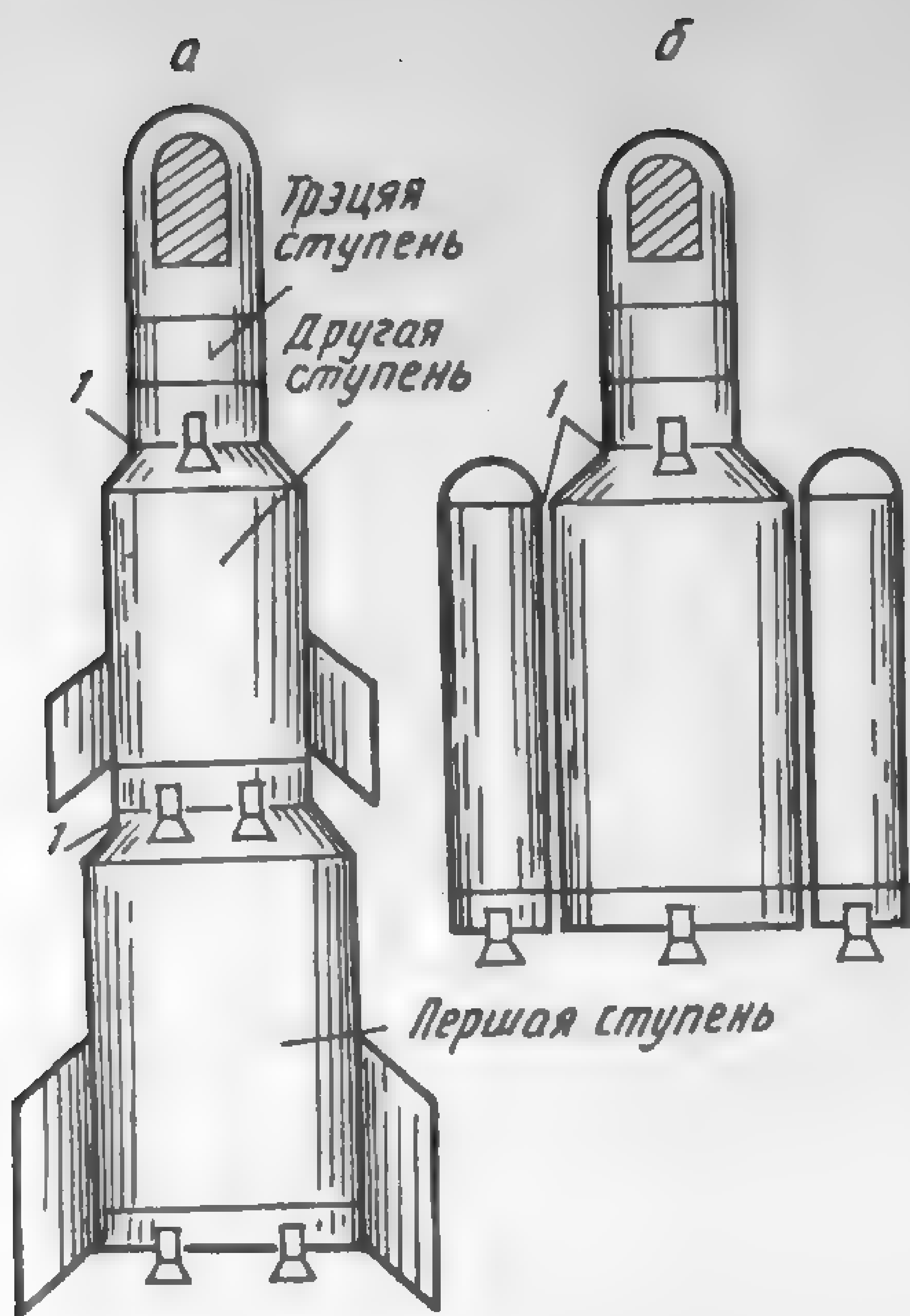
Па сваім прызначэнні ракеты можна падзяліць на баявыя і навукова-даследчыя. Большасць ракет далёкага дзеяння з'яўляюцца балістычнымі, таму што кіруюцца толькі на пачатковым, актыўным участку траекторыі і пасля выключэння рухавікоў іх палёт аналагічны руху свабодна кінутага цела.

Па канструкцыі ракеты бываюць крылатымі і бяскрылымі. Для забеспячэння добрай манеўранасці ў шчыльных пластах атмасферы яны маюць дастаткова вялікія крылы ці паверхні кіравання розных форм і памераў.

Аднаступеньчатыя ракеты могуць лятаць на параўнальна невялікія адлегласці. Для балістычных ракет гэтая адлегласць складае ад соцень да трох-чатырох тысяч кіламетраў. Разлічым максімальную хуткасць v_{max} аднаступеньчатай ракеты. Калі лік Цыялкоўскага для такой ракеты $Z = m_п / (m_р + m_к) = 10$ ($m_к$ — карысная маса; $m_р$ — маса рухавіка), а адносная хуткасць адкідваемых газаў 4000 м/с, то яе максімальная хуткасць з малым карысным грузам згодна з формулай (11.34) $v_{max} = 4 \ln 10$ км/с $\simeq$ 9,2 км/с. Для вываду касмічнага карабля са сферы прыцягнення Зямлі неабходна другая касмічная хуткасць, роўная 11,2 км/с. Такім чынам, аднаступеньчатая ракета нават пры выкарыстанні самага лепшага паліва не можа дасягнуць хуткасці, неабходнай для запускаў спадарожнікаў Зямлі.

Для запуску штучных спадарожнікаў Зямлі і міжпланетных аўтаматычных станцый выкарыстоўваюцца шматступеньчатыя ракеты. У залежнасці ад патрэбнай канечнай хуткасці яны бываюць двух-, трох-, чатырох- і пяціступеньчатымі.

Для павелічэння канечнай хуткасці ракеты неабходна павялічыць запас паліва. Пры гэтым павялічваюцца памеры і вага паліўных бакаў, трубаправодаў і ўсёй ракеты ў цэлым. Пры палёце аднаступеньчатай ракеты сіла цягі рухавіка будзе надаваць хуткасць усёй масе ракеты на працягу ўсяго часу работы рухавіка. Што датычыцца шматступеньчатай ракеты, то кожная яе ступень выконвае ролю асобнай ракеты, хуткасці іх падсумоўваюцца. Пасля поўнага расходвання паліва ступень аддзяляецца, у выніку змяншаецца маса ракеты. На рыс. 11.7 паказана схема трохступеньчатай ракеты: *а* — з паслядоўным



Рыс. 11.7.

размяшчэннем ступеняў; *б* — пакетная схема; *1* — сілавыя вузлы для мацавання ступеняў ракеты.

Найбольш масіўная ракета размешчана ўнізе, яна спрацоўвае ў самым пачатку палёту і называецца першай ступенню. Звычайна на яе ўстанаўліваецца ракета меншых памераў і масы (другая ступень). На ёй, у сваю чаргу, размяшчаецца трэцяя ракета і гэтак далей у залежнасці ад таго, колькі патрабуецца ступеняў. Такое размяшчэнне ступеняў характэрнае для большасці ракет, і яны называюцца ракетамі з паслядоўным размяшчэннем або з папярочным падзелам ступеняў (рыс. 11.7, *а*). Таксама сустракаюцца ракеты з падоўжным размяшчэннем ступеняў (рыс. 11.7,*б*). У гэтым выпадку прымяняецца паралельнае размяшчэнне ракетных ступеняў або іх блокаў. Звычайна блокі першай ступені размяшчаюцца вакол корпуса другой ступені. Пры старце рухавікі абедзвюх ступеняў пачынаюць працаваць адначасова. Пасля выпрацоўкі паліва блокі першай ступені адкідваюцца, а рухавікі другой ступені працягваюць працаваць.

11.8. Ударныя хвалі

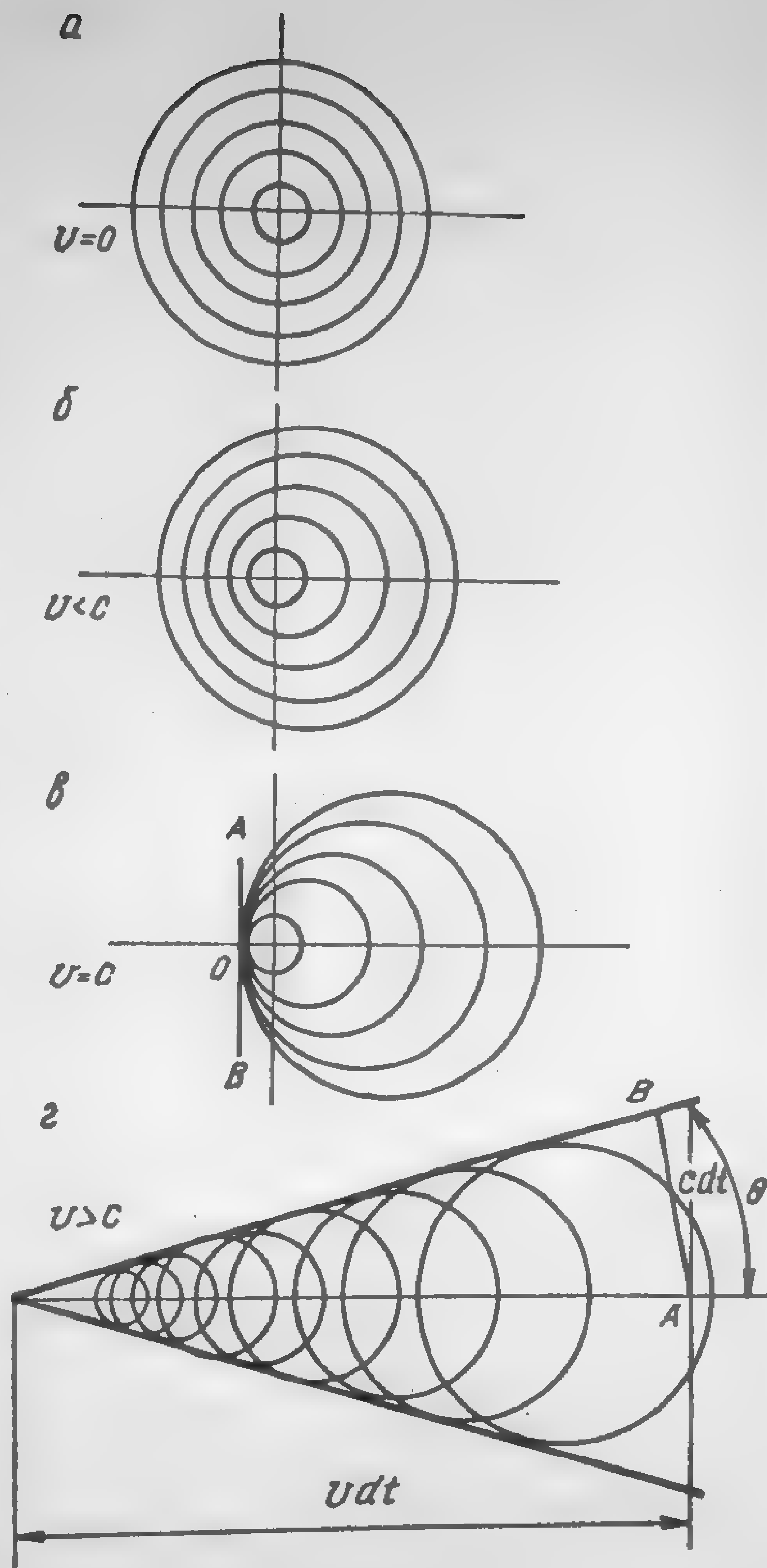
Характар цячэння газавага патоку ў канале залежыць ад рэжыму цячэння, г. зн. ад ліку Маха M. Каб больш выразна ўявіць фізічны малюнак адрознення дагукавога ($M < 1$) і звышгукавога ($M > 1$) абцяканняў цел газавымі патокамі, возьмем пунктавую крыніцу слабых адхіленняў. Такой крыніцай можа служыць невялікае (пунктавае) цела ці вастрыё тонкага цела, на якое набягае паток газу, або невялікае ўзвышэнне на сценцы канала.

Разгледзім чатыры выпадкі.

Газавы паток нерухомы ($v = 0$). Ад пунктавай крыніцы адхіленняў распаўсюджваюцца сферычныя хвалі з хуткасцю гуку c (рыс. 11.8,*а*). За час dt сферычная хваля праходзіць ва ўсе бакі адлегласць, роўную здабытку хуткасці распаўсюджвання гуку c і часу руху хвалі (cdt).

Хуткасць газавага патоку меншая за хуткасць гуку ($v < c$). Кожная асобная хваля адхілення таксама будзе сферычнай. Пункты, якіх дасягнулі адхіленні, зносяцца ўправа патокам з хуткасцю v (рыс. 11.8, *б*). У гэтым выпадку абцяканні адхілення ўжо не могуць распаўсюджвацца ўверх па патоку. Яны зносяцца патокам. Наперадзе цела масцца характэрная «зона маўклівасці». Носік цела пастаянна пасылае хвалі сціскання, якія распаўсюджваюцца з хуткасцю гуку. Яны зносяцца па патоку.

Хуткасць газавага патоку роўная хуткасці гуку ($v = c$). Сферычная хваля адхілення зносіцца патокам на велічыню свайго радыуса. У гэтым выпадку пунктавая крыніца адхіленняў знаходзіцца на фронце хвалі (рыс. 11.8, *в*). Адхіленні ніколі не пранікнуць у вобласць перад крыніцай адхіленняў (лявей лініі AOB).



Рыс. 11.8.

Хуткасць газавага патоку большая за хуткасць гуку ($v > c$). Вобласць, куды могуць пранікнуць адхіленні, мае выгляд конуса з вяршыняй у крыніцы адхіленняў (рыс. 11.8, *г*). Гэтая вобласць называецца *конусам адхіленняў* або *конусам Маха*. Ён разыходзіцца ад снарадаў, ракет і самалётаў, якія ляцяць са звышгукавой хуткасцю. Палавінны вугал раствора гэтага конуса θ вызначаецца стасункам хуткасцей c і v:

$$\sin\theta = \frac{AB}{OA} = \frac{c}{v} = 1/M .$$

Узнікненне конуса Маха можна растлумачыць з дапамогай прынцыпу Х. Гюйгенса. У дадзеным выпадку гэты прынцып сцвярджае, што ў кожны момант часу ад вастрыя аб'екта, які ляціць са звышгукавой хуткасцю, зыходзіць гукавая хваля. Яна распаўсюджваецца ў выглядзе сферы з хуткасцю, роўнай хуткасці гуку.

Іншы малюнак узнікае ў выпадку, калі паток павінен абцякаць не адзінкавую дробную шурпатасць, якая змяняе агульны напрамак цячэння, а ўвагнутую сценку ці вострае клінападобнае цела. Стацыянарнае абцяканне ў такім выпадку магчыма, але пры гэтым узнікае ўдарная хваля. Яна можа распаўсюджвацца па патоку з вялікай хуткасцю. Пры павелічэнні хуткасці патоку газу з'явіцца новая хваля сціскання. Яна будзе распаўсюджвацца з большай хуткасцю, чым папярэдняя, і г. д. Гэта тлумачыцца тым, што тэмпература ўтворанай хвалі будзе большая за тэмпературу папярэдняй хвалі. Такім чынам, паслядоўнае павелічэнне хуткасці патоку газу прыводзіць да ўтварэння серыі гукавых хваль сціскання. Яны у рэшце рэшт даганяюць адна адну і зліваюцца ў адну хвалю сціскання — *ударную хвалю.* Яна характарызуецца тым, што ў яе фронце ўсе характарыстыкі цячэння газу (у тым ліку і хуткасць) зведваюць разрыў. Хуткасць ударнай хвалі адносна часцінак газу будзе заўсёды звышгукавой. Ударная хваля ўтвараецца і пры абцяканні са звышгукавой хуткасцю любога вострага цела. Аднак у гэтым выпадку яна будзе дастаткова слабай і можа быць паказана як сума гукавых хваль.

ЛІТАРАТУРА

Матвеев А. Н. Молекулярная физика. — М.: Высш. шк., 1987.

Сивухин Д. В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. — М.: Наука, 1979.

Кикоин И. К., Кикоин А. К. Молекулярная физика. — М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1976.

Гершензон Е. М. и др. Курс общей физики. Молекулярная физика. — М.: Просвещение, 1982.

Яковлев В. Ф. Курс физики. Теплота и молекулярная физика. — М.: Просвещение, 1976.

ЗМЕСТ

Вучэбнае выданне

Цэдрык Міхаіл Сямёнавіч

КУРС АГУЛЬНАЙ ФІЗІКІ

Цеплыня і малекулярная фізіка

Рэдактар *Л. М. Базулька*
Мастацкі рэдактар *А. Г. Званароў*
Тэхнічны рэдактар *Н. А. Лебядзевіч*
Карэктар *В. В. Няверка*
Аператар *А. І. Маль*

Падпісана да друку з арыгінала-макета 03.10.94. Фармат 60х90/16. Папера газетная. Друк афсетны. Умоўн. друк. арк. 14,5. Умоўн. фарбаадбіт. 14,5. Ул.-выд. арк. 13,45. Тыраж 4000 экз. Зак. 5541.

Выдавецтва «Вышэйшая школа» Міністэрства культуры і друку Рэспублікі Беларусь. Ліцэнзія ЛВ № 5.
220048, Мінск, праспект Машэрава, 11.

Друкарня «Перамога». 222310, Маладзечна, вул. Таўлая, 11.